

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年4月10日 (10.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/029299 A1

(51) 国際特許分類7: C08C 19/25, C08L 15/00, B60C 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09831

(22) 国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-297687 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願2002-174902 2002年6月14日 (14.06.2002) JP

特願2002-174067 2002年6月14日 (14.06.2002) JP

特願2002-175300 2002年6月17日 (17.06.2002) JP

特願2002-179342 2002年6月20日 (20.06.2002) JP

特願2002-210398 2002年7月19日 (19.07.2002) JP

(TSUKIMAWASHI,Keisuke) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 小林直一 (KOBAYASHI,Naokazu) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 豊島司 (TOYOSHIMA,Tsukasa) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 但木稔弘 (TADAKI,Toshihiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 谷口孝太 (TANIGUCHI,Kouta) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 白井重隆 (SHIRAI,Shigetaka); 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目2番5号 吉川ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 突廻 恵介

(54) Title: CONJUGATED DIOLEFIN (CO)POLYMER RUBBER, PROCESS FOR PRODUCING (CO)POLYMER RUBBER, RUBBER COMPOSITION, COMPOSITE, AND TIRE

(54) 発明の名称: 共役ジオレフィン(共)重合ゴム、(共)重合ゴムの製造方法、ゴム組成物、複合体およびタイヤ

(57) Abstract: A conjugated diolefin (co)polymer rubber formed from either a conjugated diolefin or a conjugated diolefin and an aromatic vinyl compound and having a primary amino group and alkoxy silyl group bonded to the (co)polymer chain. It has satisfactory processability and can give an automotive tire tread having a balance among wearing resistance, failure characteristics, low hysteresis loss, and wet skid characteristics.

(57) 要約:

共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の(共)重合ゴムであって、(共)重合体鎖に結合した第1級アミノ基およびアルコキシリル基を有する共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法、ゴム組成物、複合体およびタイヤであり、良好な加工性を有し、耐摩耗性、破壊特性、低ヒステリシスロスおよびウェットスキッド特性のバランスを兼ね備えた自動車用タイヤトレッドを与えることができる。

WO 03/029299 A1



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

共役ジオレフィン(共)重合ゴム、(共)重合ゴムの製造方法、  
ゴム組成物、複合体およびタイヤ

5

## 技術分野

本発明は共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法、  
ゴム組成物およびタイヤに関する。さらに詳しくは、良好な加  
工性を有し、耐摩耗性、破壊特性、低ヒステリシスロスおよび  
10 ウエットスキッド特性のバランスを兼ね備えた自動車用タイヤ  
トレッドを与えることができる共役ジオレフィン系(共)重合  
ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびタイヤに関する。

また、本発明は、さらに、コールドフローが改良され各種特  
性のバランスに優れた共役ジオレフィン(共)重合ゴム、およ  
びその製造方法などに関する。

また、本発明は、得られるゴムのムーニー粘度が安定してお  
り、しかもムーニー粘度の経時変化が少ない共役ジオレフィン  
(共)重合ゴムおよびその製造方法、ゴム組成物およびタイヤ  
に関する。

20 さらに、本発明は、各種のゴム用の無機化合物(無機充填剤)  
を、新規な共役ジオレフィン(共)重合ゴムと混合してマスター  
バッチ化したゴム・無機化合物複合体に関するものである。

## 背景技術

25 近年の自動車に対する低燃費化要求に伴い、タイヤ用ゴム材  
料として転がり抵抗が小さく、耐摩耗性、破壊特性に優れ、さ

らにウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性をも兼ね備えた共役ジオレフィン系ゴムが望まれている。

タイヤの転がり抵抗を低減するためには、加硫ゴムのヒステリシスロスを小さくすればよく、加硫ゴムの評価指標としては 5 50～80℃の反撥弾性、50～80℃のtan δ、グッドリッヂ発熱などが用いられる。50～80℃の反撥弾性が大きいか、50～80℃のtan δあるいはグッドリッヂ発熱が小さいゴム材料が好ましい。

ヒステリシスロスの小さいゴム材料としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴムまたはポリブタジエンゴムなどが知られているが、これらはウェットスキッド抵抗性が小さいという問題がある。

ウェットスキッド抵抗を損なうことなくヒステリシスロスを低減する方法として、炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤で 15 重合された種々の構造のスチレンーブタジエン共重合体の重合体末端に官能基を導入する方法が提案されている。重合体末端をスズ化合物で変性またはカップリングして得られるスチレンーブタジエン共重合体（特開昭57-55912号公報参照）、重合体末端をイソシアナート化合物などで変性したスチレンーブタジエン共重合体が知られている（特開昭61-14174 20 号公報参照）。これらの変性重合体は、特にカーボンブラックを補強剤として配合した組成物において、ウェットスキッド抵抗を損なうことなくヒステリシスロスを低減し、さらに耐摩耗性、破壊特性に優れるという効果を発現する。

一方、最近タイヤ用ゴム材料として、補強剤にシリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合したゴム組成物を

使用する方法が提案されている。シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合したタイヤトレッドは転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性能は良いが、その反面、加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性が低いといふ問題がある。上記の変性スチレンーブタジエン共重合体はカーボンブラックを補強剤とする組成物においては、耐摩耗性、破壊特性に優れたタイヤ用ゴム材料となるが、シリカを補強剤として使用した組成物においてその改良効果は小さい。

シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性を改良する目的で、シリカと親和性のある官能基を導入した重合体を含むゴム組成物が提案されている。特公昭49-36957号公報にはシリコンテトラハライドやトリハロシランなどを反応させて重合体を生成する方法が提案されている。また、特公昭52-5071号公報にはハロゲン化シラン化合物で変性された重合体を製造する方法が開示されている。さらにまた、特開平1-188501号公報にはアルキルシリル基、特開平5-230286号公報にはハロゲン化シリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている。また特開平7-233217号公報には、第3級アミノ基とアルコキシリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている。

シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した組成物に、これらの変性重合体を使用することで、ある程度の物性改良は見られるものの、未だ加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性の改善は充分ではなく、また特にシリカとカーボンブラックの混合物を配合するときのカーボンブラックの比率向上に

5 伴いヒステリシスロスの低減も充分ではなかった。また一般に、シリカ配合組成物はカーボンブラック配合組成物に対して加工性に劣り、そのため加工コストが高いという問題があった。上記したシリカと親和性のある官能基を導入した重合体を使用すると、さらにその加工性が悪化する傾向にあり好ましくなかつた。

従来知られている変性重合体は、主にカーボンブラック配合に適したものとシリカ配合物に適したものに類別され、タイヤなどを製造するときにはその補強剤の種類を変更すると、使用10 するゴムを選択しなおす必要があった。さらにシリカとカーボンブラックの混合物を配合するときには、いずれの変性重合体を使用してもその効果は、シリカとカーボンブラックの混合比に相関して増加あるいは低減していた。

またカーボンブラック配合においてもシリカ配合においても効果的な変性重合体として、アミノ基の導入された重合体が考えられる。カーボンブラック配合については（1）リチウムアミド開始剤を用いて重合末端にアミノ基が導入された重合体（特開昭59-38209号、特公平5-1298号、特開平6-279515号、特開平6-199923号および特開平7-53616号の各公報参照）（2）有機リチウム開始剤で重合された種々の構造のスチレン-ブタジエン共重合体の重合体末端を尿素化合物（特開昭61-27338号公報参照）、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物（特開昭58-162604号公報および特開昭58-189203号公報参照）、ラクタム化合物（特開昭61-43402号公報参照）などの含窒素化合物で変性して得られる重合体が提案されている。また、シリカ

配合用重合体として、特開平1－101344号公報、特開昭64－22940号公報および特開平9－71687号公報にアミノ基が導入されたジエン系ゴムが提案されている。

これらの方法で得られた重合体は、カーボンブラック配合・  
5 シリカ配合のそれぞれの配合において、種々の物性の改良をある程度までは達成した。しかしながら、上記文献では、主に重合体にアミノ基を導入する方法を詳細に述べており、重合体そのものの構造と各性能の関係については、一般的な事項以上には言及されていなかった。

10 また、これらのアミノ基などが導入されたジエン系ゴムにおいても、コールドフローが大きい場合があり、保存安定性などに問題があり、実用的に課題を有していた。

また、自動車タイヤ用などに有用な、分岐状の共役ジオレフイン（共）重合ゴムは、共役ジオレフィン単独、あるいはこれ  
15 と芳香族ビニル化合物とをアニオン重合開始剤の存在下に重合させて、得られたリビングポリマーを、テトラクロロシランなどのハロゲン化ケイ素化合物をカップリング剤として使用して、製造する方法が一般的に知られている。しかしながら、これらカップリング剤は、反応部位としてハロゲン原子を含み、カップリング反応後に、LiClなどの含ハロゲン化合物が副生する。一方、ゴム中に存在するハロゲン化物の低減化が望まれて  
20 いる。

このため、種々の非ハロゲン系のカップリング剤が提案されている。例えば、カップリング剤としてアルコキシランを用いて、特定の分岐構造を有する共役ジエン系重合体を製造する方法が提案されている（特開平7－2958号公報）。

しかしながら、カップリング剤としてアルコキシランを用いた場合、得られた分岐状共役ジオレフィン（共）重合ゴムは、時間の経過とともに目的とする分岐構造以外の高分子量成分が生成するという、従来のポリハロゲン化ケイ素化合物とのカップリング反応では見られなかった問題点を有している。

この問題点を解消するために、特開平10-25313号公報には、ハロゲンを含有しない分岐状共役ジエン系重合体を効率良くかつ安定に製造する方法として、共役ジエン系单量体を炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用いて重合させてリビング重合体製造し、アルコキシラン化合物を用いてカップリングさせた後、3級ジアミン、1分子中に酸素原子を2個以上有する鎖状エーテルまたは環状エーテルから選ばれた少なくとも1種類のルイス塩基を上記炭化水素溶媒中に添加し処理する方法が提案されている。

しかしながら、この方法においても、得られる重合体のムーニー粘度は安定せず、また該重合体のムーニー粘度の経時変化を抑えることは困難である。

近年、粒状ゴム薬マスターbatchなどは、以下の背景から市場でのニーズが強くなっている。

（イ）職場の労働環境面から微粉末状ゴム薬品などの飛散を防止する。

（ロ）ゴム配合物に添加するゴム用薬品を短時間で混合でき、かつ配合物への分散に優れる。

（ハ）ゴム用薬品の自動計量化が可能である。

上記、（イ）、（ロ）の解決のため、例えば通常のゴムを用いたシート状ゴム薬品マスターbatchやオイルなどで処理したゴム

薬品が従来から知られているが、ゴム薬品の自動計量化や取扱い上の利点から、最近、粒状の薬品マスターバッチの要求が多くなっている。

ゴム用薬品マスターバッチに関する技術として、特開平1-5 223130号公報には、ゴム用薬品と、ゴムおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体とオイル類の3成分からなるゴム用配合剤組成物が提案されているが、ゴム用薬品の品種あるいは3成分の組成比によっては、組成物が粘着性を帶び、加工上あるいは組成物の貯蔵上において問題がある。例えば、シート状のマスターバッチを製造する場合は、ロールでシート出しをするが、この際、組成物の粘着性が大きいと、ロール表面にシートが貼り付いて離型性が悪く、作業性が著しく損なわれる場合がある。また、上記のような混合組成物を計量の合理化の目的で、押し出し造粒機によって造粒成形化する場合があるが、組成物の粘着性が大きいと、造粒物の貯蔵中に、自重で粒状物どうしがくつつき合い（ブロッキング）、塊状物となり、その機能を損なうことがある。特に、外気が高温となる夏期における貯蔵時には、この傾向が著しい。

一方、特開昭53-41342号公報においては、ゴムと加硫促進剤などからなる組成物によるマスターバッチの製造時に、バインダーとしてゴムを選択し、オイル類としてゴム用プロセスオイルを選択することなどの記述がある。しかしながら、このマスターバッチにおいてもそれ自体の粘着性の問題があり、上記ブロッキングの問題がある。

25 上記の問題点を解決するために、特開平7-224188号公報には、(a)ゴム・プラスチック用薬品、(b)1, 2-ポリ

ブタジエンおよび(c)軟化剤を必須成分とし、マスターバッチ本来の目的である良好な形状を維持し、さらにゴムやエラストマーやプラスチックなどへの良好な分散性を損なうことなく、組成物の粘着性を防止し、ロール加工性あるいは貯蔵中のプロセッシング性を改善したゴム、プラスチック用薬品マスターバッチが提案されている。しかしながら、このマスターバッチによれば、流動性が充分でなく、各種薬品の分散性が未だ充分とはいえず、また、マスターバッチ中に多量の薬品を分散でき難く、またマスターバッチを作製するのに技術を必要とし、作製に長時間を必要とするという問題がある。

さらに、以上の先行技術では、マスターバッチに用いられるゴム成分自体に特定の官能基を持たせて、無機充填剤との親和性を企図する技術思想は見られない。

本発明の目的は、カーボンブラック配合・シリカ配合のいずれの配合においても良好な加工性を有し、耐摩耗性、破壊特性を損なうことなく低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド特性が同時に改良されるかあるいはウェットスキッド特性を損なうことなく、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性および破壊特性が同時にバランスよく改良された、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料として使用可能な、共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびタイヤを提供することにある。

本発明の目的は、さらに、コールドフローも改良された、共役ジオレフィン(共)重合ゴム、その製造方法などを提供することにある。

また、本発明の目的は、(共)重合体鎖に結合したアルコキシ

シリル基を有する共役ジオレフィン（共）重合ゴムのムーニー粘度を安定的に製造することができ、かつその後のムーニー粘度の経時変化も抑制された共役ジオレフィン（共）重合ゴムおよびその製造方法などを提供することにある。

5 さらに、本発明の目的は、特定の官能基を有し、無機化合物（無機充填剤）に対し親和性を有する新規な共役ジオレフィン（共）重合ゴムを用い、ゴム用の薬品、特に無機化合物を多量、かつ均一に分散することができ、通常のゴム混練技術で容易に作製することができる高性能なマスターバッチとなるゴム・無機化合物複合体を提供することにある。また、本発明の目的は、  
10 無機化合物の均一分散化により、よりいっそうの優れた特性を有するマスターバッチを提供することにある。

### 発明の開示

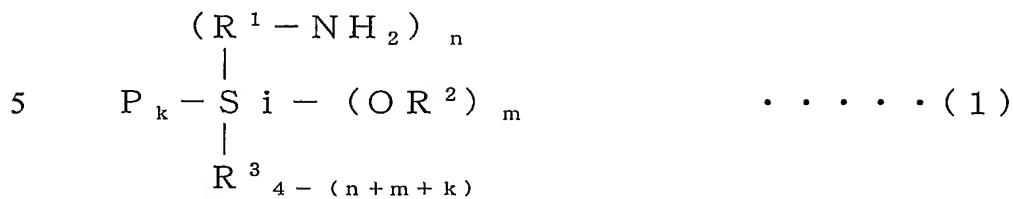
15 本発明者らは上述のような現状に鑑み、銳意検討を重ねた結果、下記構成を有する共役ジオレフィン（共）重合ゴム、（共）重合ゴムの製造方法、ゴム組成物、複合体およびタイヤにより本発明を達成した。

1. 共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の（共）重合ゴムであって、（共）重合体鎖に結合した第1級アミノ基およびアルコキシシリル基を有することを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴム（以下「共重合ゴム(i)」ともいう）。

2. 第1級アミノ基の含有量が0.5～200mmol/kg・  
25 （共）重合ゴムポリマーであり、そしてアルコキシシリル基の含有量が0.5～200mmol/kg・（共）重合ゴムポリマ

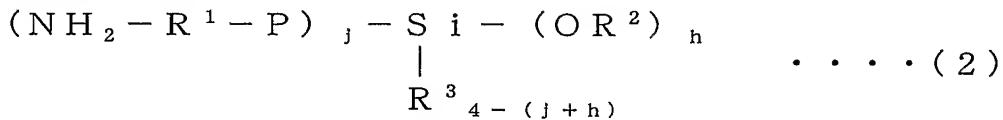
一である上記第1項に記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

3. 下記式(1)



ここで、Pは共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物との(共)重合体鎖であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～12のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は各々独立に炭素数1～20のアルキル基、アリル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数であり、そしてkは1～2の整数である、ただし n+m+k は 3～4 の整数である、

15 または下記式(2)



ここで、P、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただし j + h は 2～4 の整数である、

で表される上記第1または2項に記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

4. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上5重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの95重量%を超えて100重量%以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位

の 10 モル%以上である上記第 1～3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

5. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 5 重量%以上 30 重量%未満であり、

5 共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの 70 重量%を超えて 95 重量%以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの 0 重量%以上 25 重量%未満であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 50 モル%以上である上記第 1～3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

6. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 30～50 重量%であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの 50～70 重量%であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの 0～20 重量%であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 15～50 モル%である上記第 1～3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

7. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 5 重量%以上 60 重量%以下であり、

20 (3) 芳香族ビニル化合物の重合単位が 1 個の芳香族ビニル化合物単連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の 40 重量%未満であり、かつ

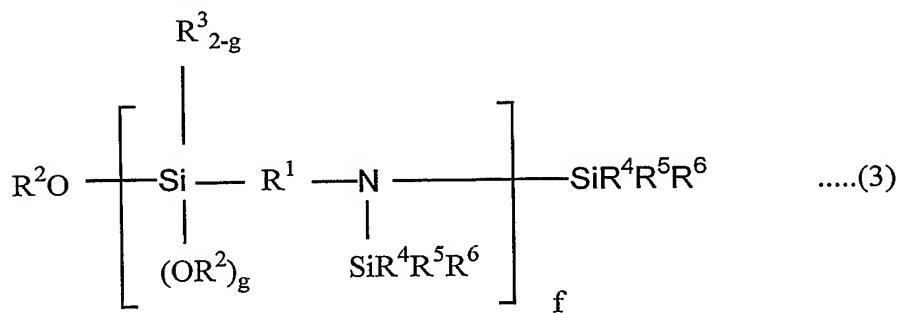
(4) 芳香族ビニル化合物単位が 8 個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の 10 重量%以下、  
25 である上記第 1～3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

8. 重量平均分子量が 15万～200万である上記第1～7項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
9. GPCで測定される分子量分布がポリモーダル型である上記第1～8項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
10. GPCで測定される分子量分布がモノモーダル型で、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比Mw/Mnが1.3～4.0である上記第1～8項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
11. （共）重合体鎖中に2官能性以上のモノマーが共重合されているか、および／または、2官能性以上のカップリング剤で（共）重合体鎖の少なくとも一部がカップリングされている上記第1～10項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
12. 2官能性以上のモノマーの重合単位の含有量が（共）重合ゴムの0.001～5重量%である上記第10項記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
13. 2官能性以上のカップリング剤がスズ化合物である上記第11または12項記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
14. 同一炭素原子に2個以上のアルコキシリル基を有する化合物に由来する化合物残基を含む、上記第1～13項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
15. 共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン（共）重合ゴムであって、該（共）重合ゴム中には、（共）重合体鎖に結合したアルコキシリル基、および同一炭素原子に2個以上のアルコキ

シリ基を有する化合物に由来する化合物残基を含む、共役ジオレフィン(共)重合ゴム(以下「(共)重合ゴム(ii)」ともいう)。

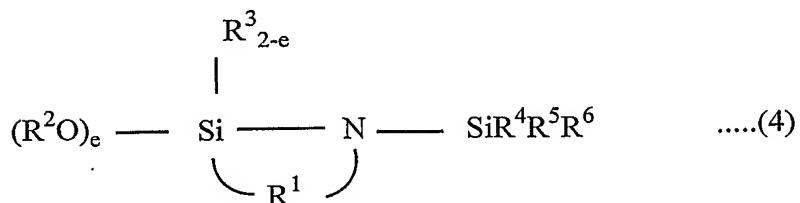
16. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を

5 開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式（3）



ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の定義は上記式(1)に同じであり、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にになって環を形成してもよく、 $g$ は1～2の整数であり、そして $f$ は1～10の整数である。

または下記式 (4)



15 ここで、 $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  の定義は上記式 (1) に同じであり、 $R^4$ ,  $R^5$  および  $R^6$  の定義は上記式 (3) に同じであり、そして  $e$  は 1 ~ 2 の整数である、

で表される少なくとも 1 つのアミノ基含有アルコキシラン化合物を反応させ、かかる後加水分解する上記第 1 ~ 6 および 8 ~ 14 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する方法。

- 5 17. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させるに際し、(a)カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩、および有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩の群から選ばれた少なくとも 1 種のカリウム塩を有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の 1 g 原子あたり 0.01 ~ 0.5 モル、ならびに(b)アルコール、チオアルコール、有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機亜リン酸、第 1 級アミン、および第 2 級アミンの群から選ばれた少なくとも 1 種を(a)カリウム塩の 1 モルあたり 0.1 ~ 5 モルで、かつ有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の 1 g 原子あたり 0.1 モル以下の量用い、そのようにして得られた重合活性末端と上記式 (3) または式 (4) で表される少なくとも 20 1 つのアミノ基含有アルコキシラン化合物を反応させ、かかる後加水分解する上記第 7 項記載の共役ジオレフィン共重合ゴムを製造する方法。

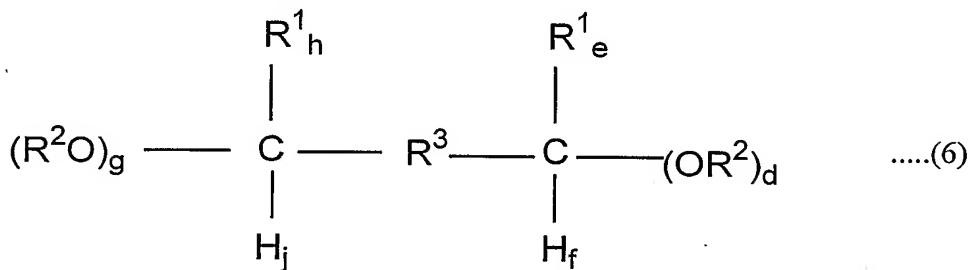
18. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、

その重合活性末端とアルコキシラン系化合物を反応させて、  
 (共) 重合体鎖に結合したアルコキシリル基を有する共役ジ  
 オレフィン (共) 重合ゴムを製造する方法において、  
 下記式 (5)



(ここで、  $R^1$ ,  $R^2$  は同一または異なり、かつ  $R^1$ ,  $R^2$  がそ  
 れぞれ複数あるときは同一または異なり、炭素数 1 ~ 20 のア  
 ルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基  
 であり、  $n$  は 0 ~ 2 の整数であり、  $m$  は 0 ~ 2 の整数であり、

10 そして  $k$  は 2 ~ 4 の整数である、ただし  $n + m + k$  は 4 である)、  
 または下記式 (6)



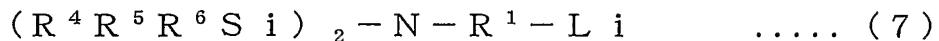
[ここで、  $R^1$ ,  $R^2$  の定義は上記式 (1) に同じであり、  $R^3$   
 は炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基であり、  $h$  は 0 ~ 1 の整数で  
 あり、  $j$  は 0 ~ 1 の整数であり、そして  $g$  は 2 ~ 3 の整数で  
 ある、ただし  $h + j + g$  は 3 であり、  $f$  は 0 ~ 1 の整数であり、  
 $e$  は 0 ~ 1 の整数であり、そして  $d$  は 2 ~ 3 の整数である、た  
 だし  $f + e + d$  は 3 である。]

で表される同一炭素原子に 2 個以上のアルコキシリル基を有する  
 化合物を添加し処理する上記第 14 または 15 項記載の共役ジ  
 オレフィン (共) 重合ゴムの製造方法。

19. 上記アルコキシラン系化合物が、アミノ基含有アルコ

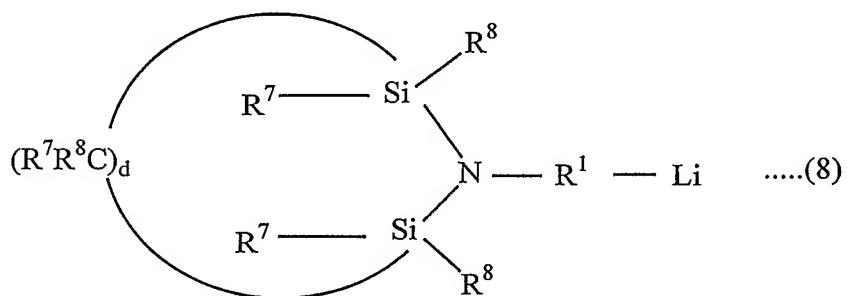
キシシラン化合物である請求項 1 8 項に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムの製造方法。

20. 炭化水素溶媒中で、下記式 (7)



5 ここで、 $R^1$  の定義は上記式 (1) と同じであり、 $R^4$ 、 $R^5$  および $R^6$  の定義は上記式 (3) と同じである、

または下記式 (8)

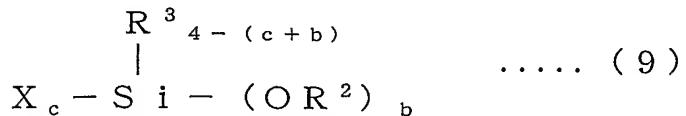


10 ここで、 $R^1$  の定義は上記式 (1) と同じであり、 $R^7$  および $R^8$  は、各々独立に水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基であり、そして  $d$  は 1 ~ 7 の整数である、

で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重

15 合させた後、その重合活性末端と

下記式 (9)



20 ここで、 $R^2$  および  $R^3$  の定義は上記式 (1) と同じであり、 $X$  はハロゲン原子であり  $c$  は 0 ~ 2 の整数であり、そして  $b$  は 1 ~ 4 の整数である、ただし  $c + b$  は 2 ~ 4 の整数である、

役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法。

21. 炭化水素溶媒中で、上記式(7)または式(8)で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させるに際し、(a)カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩、および有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩の群から選ばれた少なくとも1種のカリウム塩を有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の1g原子あたり0.01～0.5モル、ならびに(b)アルコール、チオアルコール、有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機亜リン酸、第1級アミン、および第2級アミンの群から選ばれた少なくとも1種を(a)カリウム塩の1モルあたり0.1～5モルで、かつ有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の1g原子あたり0.1モル以下の量を用い、そのようにして得られた重合活性末端と上記式(9)で表されるアルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解する上記第7項記載の共役ジオレフィン共重合ゴムを製造する方法。

22. 上記第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸展油10～100重量部を含有してなる油展(共)重合ゴム。

23. 伸展油の粘度比重恒数(V.G.C)が0.790～1.100である上記第22項記載の油展(共)重合ゴム。

24. 上記第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが全ゴム成分の30重量%以上を占める全ゴム成分100重量部に対し、フィラー20～120重量部を含有してなるゴム組成物。

25. 上記フィラーの少なくとも1重量部がシリカであり、さらにシリカに対してシランカップリング剤を0.5～20重量%含有する上記第24項に記載のゴム組成物。
26. (I) 上記第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフ  
5 イン(共)重合ゴム、および(II)無機化合物を含有するゴム・  
無機化合物複合体。
27. (I) 成分100重量部に対し、(II)無機化合物1～1,  
000重量部を配合した上記第26項記載のゴム・無機化合物  
複合体。
- 10 28. (II)無機化合物が、シリカ、カーボンブラックおよび下  
記式(10)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1  
種である上記第26または27項記載のゴム・無機化合物複合  
体。
- $$v M^1 \cdot w M^2 \cdot x SiO_y \cdot z H_2O \cdot n A \quad (10)$$
- 15 (式中、M<sup>1</sup>はNa, Kを示し、M<sup>2</sup>はMg, Fe, Al, Ti,  
MnおよびCaから選ばれる少なくとも一つの、金属、金属酸  
化物または金属水酸化物であり、AはF, Clを示し、v, w,  
x, y, z、およびnはそれぞれ0～1の数、1～5の数、0  
～10の数、2～5の数、0～10、および0～2の数である。)
- 20 29. 上記第24および/または25項に記載のゴム組成物を  
トレッド部材またはサイドウォール部材に用いたタイヤ。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 共重合ゴム(i)

- 25 本発明の共重合ゴム(i)は共役ジオレフィン、あるいは共役ジ  
オレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合して得られた

(共) 重合体であって、(共) 重合体鎖に結合した第1級アミノ基およびアルコキシシリル基を有することを特徴としている。

(共) 重合ゴムに結合する第1級アミノ基の含有量は、好ましくは $0.5 \sim 200 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは $1 \sim 100 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは $2 \sim 50 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーである。ここで(共) 重合ゴムポリマーとは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの重量を意味する。

第1級アミノ基は、(共) 重合体鎖に結合していれば、重合開始末端、重合終了末端、(共) 重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、(共) 重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

また、ポリマー鎖に結合する第1級アミノ基の数が $200 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補強剤との相互作用が高くなりすぎて、配合粘度が向上して加工性が悪化する。また、第1級アミノ基の数が $0.5 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマー未満では、第1級アミノ基を導入した効果が発現し難くなる。すなわち、得られる(共) 重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が充分ではなく、好ましくない。

また、(共) 重合ゴムのポリマー鎖に結合するアルコキシシリル基の含有量は、好ましくは $0.5 \sim 200 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは $1 \sim 100 \text{ mmol/kg}$ ・(共) 重合ゴムポリマーであり、

特に好ましくは  $2 \sim 50 \text{ mmol/kg}$  ・(共) 重合ゴムポリマーである。

アルコキシリル基は重合開始末端、重合終了末端、(共) 重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、(共) 重合体 5 末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

また、ポリマー鎖に結合するアルコキシリル基の数が  $20 \text{ mmol/kg}$  ・(共) 重合ゴムポリマーを超えると、カーボンブラックやシリカなどの補強剤との相互作用が高くなりすぎて、配合粘度が向上して加工性が悪化する。また、アルコキシリル基の数が  $0.5 \text{ mmol/kg}$  ・(共) 重合ゴムポリマー未満では、アルコキシリル基を導入した効果が発現しなくなる。すなわち、得られる (共) 重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が充分ではなく、好ましくない。 15

本発明の (共) 重合ゴムは、第 1 製造法によれば、炭化水素溶媒中で共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合せしめ、重合が 20 実質的に完了した時点で、保護基で保護された 1 級アミノ基とアルコキシリル基を有する化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ、次いで脱保護 (加水分解) することにより製造することができる。本製造法であれば、(1) 一段反応で容易に第 1 級アミノ基とアルコキシリル基を同時に導入するこ 25 とができる、(2) 高い導入率を得ることが可能である。

保護基で保護された第 1 級アミノ基とアルコキシリル基を

有する化合物としては、例えば上記式（3）または式（4）で表される化合物を挙げることができる。

上記式（3）、（4）において、R<sup>1</sup>の炭素数1～12のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基を挙げることができる。  
5

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の炭素数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基およびプロピル基を挙げることができる。

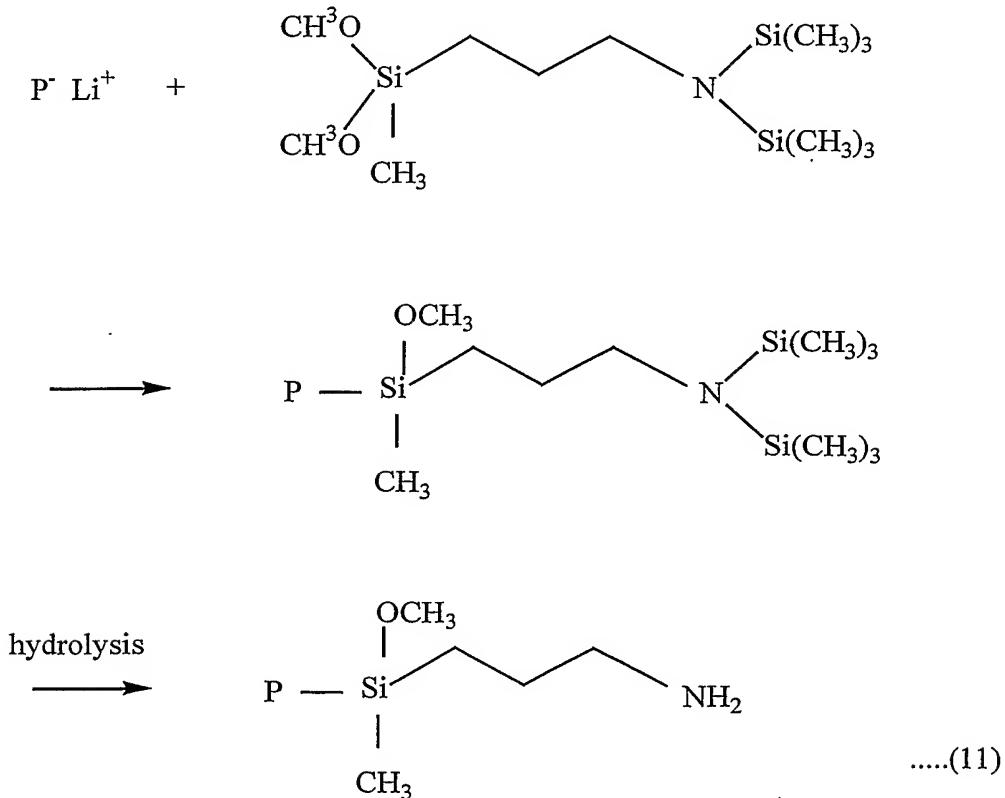
R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の炭素数1～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トルイル基およびナフチル基を挙げができる。  
10

また、上記式（4）において、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>の2つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にになって形成する環は、4～7員環であってもよい。

また、アミノ基の保護基としては、アルキルシリル基を挙げ  
15 ことができる。アルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基およびエチルメチルフェニルシリル基を挙げができる。

保護基で保護されたアミノ基含有アルコキシラン化合物と  
20 しては、例えばN,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロヘンタン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、  
25 N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルト

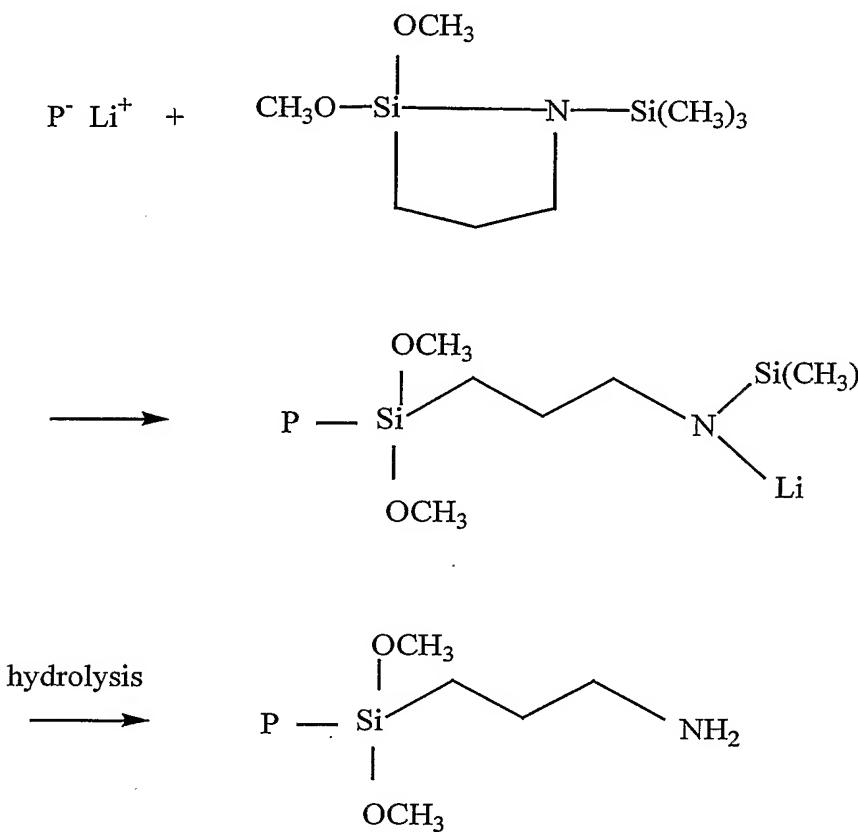
- リメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシランなどを挙げ  
 5 ることができ、好ましくは、1-トリメチルシリル-2-, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロ pentan、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランである。  
 10 リビング重合鎖末端、例えば、P-Li<sup>+</sup>と、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランの反応は、下記反応式(11)で表すことができる。



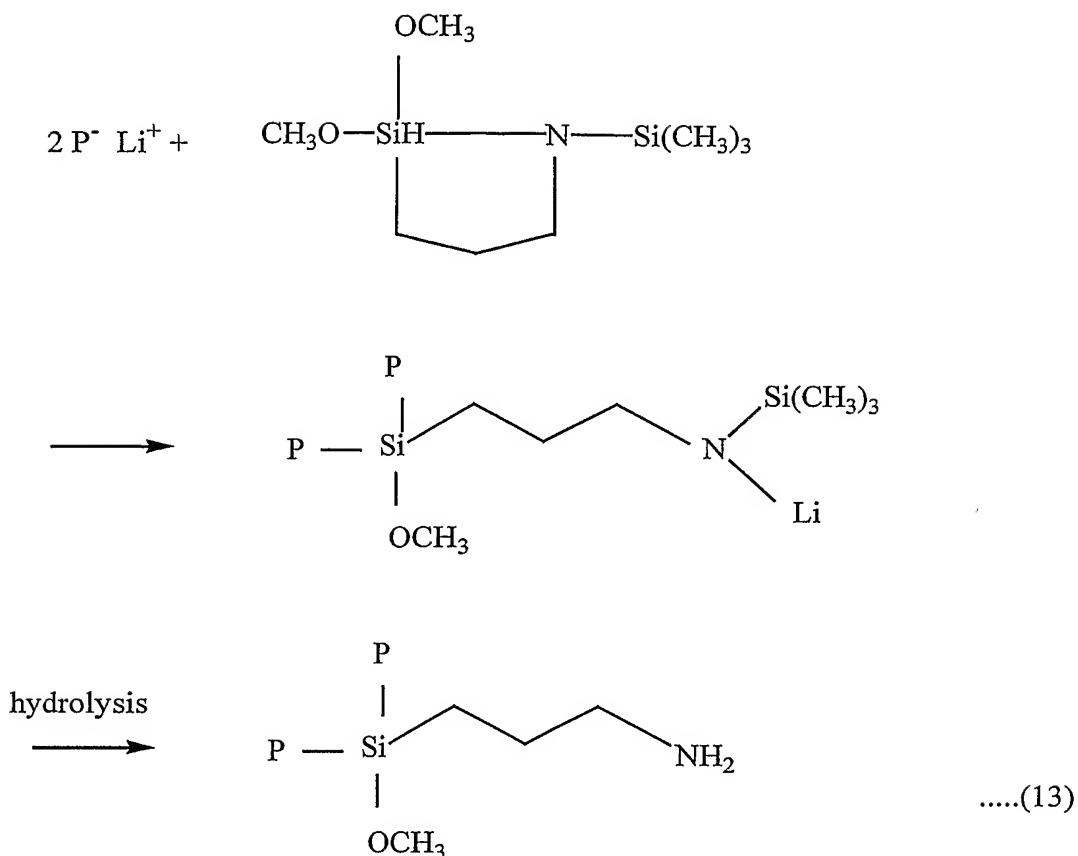
なお、Pは共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳

香族ビニル化合物の（共）重合体鎖を示している。

同様に、リビング（共）重合体鎖末端と1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロ pentanと  
の反応は、下記式（12）で表すことができる。



- 5 また、上記シラシクロ pentanは2分子のリビング（共）重合体鎖末端と反応することができ、そのときには下記反応式（13）で表すことができる。



また、本発明の（共）重合ゴムは、第2製造法によれば、炭化水素溶媒中で共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物を、上記式（7）または（8）で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、アニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、上記式（9）で表されるアルコキシシラン化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ次いで脱保護（加水分解）せしめることにより製造することができる。

本発明の（共）重合ゴムは、上記反応例から理解できるとおり、上記式（1）または（2）で表されるものが好ましい。

本発明の（共）重合ゴムは、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物および場合により共重合

可能な第3モノマーとを(共)重合して得られる。

本発明の(共)重合ゴムの製造に際して使用する共役ジオレフインとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。  
5

共役ジオレフインの使用量は、通常、全単量体中に40~100重量%、好ましくは50~95重量%である。40重量%未満では、転がり抵抗、耐摩耗性が悪化し、また低温時にゴム10が硬化してグリップ性能、ウェットスキッド抵抗が悪化する。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。  
15  
20 これらのうちスチレンが特に好ましい。

芳香族ビニル化合物の使用量は、通常、全単量体中に60重量%以下、好ましくは50~5重量%である。

また、第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを挙げることができる。  
25

第3モノマーの使用量は、通常、全単量体中に25重量%未満、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

さらに、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムには、得られるゴムのコールドフローを改良するために、「2官能性以上のモノマー」を共重合させることができ。特に、本発明の共役ジオレフィン(共)重合ゴムに、「2官能性以上のモノマー」を共重合させるとともに、後記する「2官能性以上のカップリング剤」でカップリングすると、コールドフローのみならず、得られるゴム組成物の加工性や物性も向上させることができる。

ここで、「2官能性以上のモノマー」としては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどが挙げられる。2官能性以上のモノマーの使用量は、(共)重合ゴム中に5重量%以下、好ましくは0.001~5重量%、さらに好ましくは0.001~0.1重量%である。5重量%を超えると、得られるゴム組成物の加工性や物性が低下する場合がある。

本発明の(共)重合ゴム(i)としては、下記(A)、(B)、(C)または(D)の(共)重合ゴムが好ましい。

(A) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上5重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの95重量%を超えて100重量%以下であり、共重合可能な第3モノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして、(2)ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の10モル%以上、好ましくは15~90モル%である

(共) 重合ゴム(以下、「(共) 重合ゴム(A)」といふことがある)。

(B) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの5重量%以上30重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの70重量%を超えて95重量%以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして  
5 (2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の50モル%以上、好ましくは50モル%以上60モル%未満である  
10 共重合ゴム(以下、「共重合ゴム(B)」といふことがある)。

(C) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの30~50重量%であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの50~70重量%あり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの0~20重量%であり、そして (2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の15~50モル%である共重合ゴム(以下、「共重合ゴム(C)」といふことがある)。

(D) (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの5重量%以上60重量%以下であり、  
20 (3) 芳香族ビニル化合物の重合単位が1個の芳香族ビニル化合物単連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の40重量%未満であり、かつ

25 (4) 芳香族ビニル化合物単位が8個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の10重量%以下、である共重合ゴム(以下、「共重合ゴム(D)」といふことがある)。

本発明の（共）重合ゴム（A）にあっては、重合体鎖中に結合した芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量は、（共）重合ゴムに基づいて、0重量%以上、5重量%未満、より好ましくは0重量%以上、1重量%以下である。<sup>5</sup> 結合芳香族ビニル化合物の含量が5重量%以上では、低温特性が悪化する。また、重合体鎖中に結合した共役ジオレフィンの含量、すなわち共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、95重量%を超えて100重量%以下であり、好ましくは99重量%以上100重量%以下である。さらに、ビニル結合（1,2-結合および／または3,4-結合）含量は、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、10モル%以上、好ましくは15モル%以上90モル%未満である。通常の有機アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合する場合、ビニル結合含量を10モル%未満とする<sup>10</sup>ことは困難である。<sup>15</sup>

本発明の共重合ゴム（B）にあっては、結合芳香族ビニル化合物の含量は、共重合ゴムに基づいて、5重量%以上、30重量%未満、より好ましくは10重量%以上、27重量%以下である。結合芳香族ビニル化合物の含量が5重量%未満ではウェットスキッド特性、耐摩耗性・破壊特性が悪化する。<sup>20</sup> 30重量%以上であるとヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。また、共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、70重量%を超えて95重量%以下であり、好ましくは73重量%以上90重量%以下である。さらに、ビニル結合含量は、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、50モル%以上、<sup>25</sup> 好ましくは50モル%以上60モル%未満である。ビニル結合

含量が 50 モル%未満ではヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。また、通常の芳香族ビニル化合物と共にジオレフィンの（共）重合体の合成法で、90 モル%を超えることは困難である。

5 また、本発明の共重合ゴム（C）にあっては、結合芳香族ビニル化合物の含量は、共重合ゴムに基づいて、30～50 重量%、好ましくは 30～45 重量%である。結合芳香族ビニル化合物の含量が 30 重量%未満ではウェットスキッド特性、耐摩耗性・破壊特性が悪化する。50 重量%を越えるとヒステリシスロスが大きくなる。また、共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、  
10 50～70 重量%であり、好ましくは 55～70 重量%である。さらに、ビニル結合含量は、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、15～50 モル%、好ましくは 18～47 モル%である。ビニル結合含量が 15 モル%未満ではウェットスキッド特性が低下し、操縦安定性に劣る。また、50 モル%を超えると、  
15 破壊強力、耐摩耗性が悪化し、ヒステリシスロス性が大きくなる。

さらに、本発明の共重合ゴム（D）にあっては、結合芳香族ビニル化合物の含量は、共重合ゴムに基づいて、5～60 重量%、好ましくは 5～50 重量%である。5 重量%未満では、破壊強力が劣り目的とするゴム組成物が得られない。一方、60 重量%を超えると、耐摩耗性、反発弾性が劣り好ましくない。また、共役ジオレフィンの重合単位の含有量は、40～95 重量%、好ましくは 50～95 重量%である。40 重量%未満では、耐摩耗性、反発弾性が劣り、  
20 一方、95 重量%を超えると、破壊強力が劣り目的とするゴム組成物が得られない。さらに、第 3 モノマーの含有量（使用量）は、通

常、25重量%以下、好ましくは15重量%以下である。

さらに、本発明の共重合ゴム（D）は、芳香族ビニル化合物の重合単位が1個の単連鎖は、40重量%未満、好ましくは35重量%以下であり、かつ芳香族ビニル化合物の重合単位が8個以上連なつ  
5 た長連鎖が、全結合芳香族ビニル化合物の10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。芳香族ビニル化合物単連鎖が40重量%以上では、耐摩耗性が劣り、また芳香族ビニル化合物長連鎖が10重量%を超えると、反発弾性、耐摩耗性が劣る。ここで、上記共重合ゴムの芳香族ビニル化合物連鎖は、例えば、共重合ゴムをオゾン  
10 によって分解したのち、ゲルパーミエーションクロマトグラムによ  
って分析される〔田中ら、*Polymer*, 22, 1721(19  
81)〕。

次に第1製造法について説明する。

本発明の（共）重合ゴムを得るための、重合反応および保護基により保護された1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物との反応は、通常、0～120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第1級アミノ基を脱保護するための加水分解は、80～150℃、好ましくは90～120℃の温度範囲で、保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物の2倍モル以上の水もしくは酸性水などを添加し、10分間以上、好ましくは30分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連續重合方式のいずれでもよい。

重合に使用される有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の開始剤の例としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどのアルキルリ

チウム、1, 4-ジリチオブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、n-ブチルマグネシウム、n-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、  
5 ステアリン酸カルシウム、t-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、t-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

開始剤の使用量は、全単量体成分1 gに対し、アルカリ金属原子  
10 またはアルカリ土類金属原子換算で、0. 002~0. 1ミリモル、好ましくは0. 005~0. 03ミリモルである。

また、上記開始剤としては、有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属と、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物との反応生成物を使用することができる。上記第  
15 2級アミン化合物または第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましい。より好ましくは、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが用いられる。

有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、

2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、  
3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1  
-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2,2,6,6-テ  
トラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジ  
5 ン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミ  
ン、5-ベンジルオキシンドール、3-アザスピロ[5,5]  
ウンデカン、3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾ  
ールなどが挙げられる。

また、有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金  
10 属と反応させる第3級アミン化合物の例としては、N,N-ジメ  
チル-o-トルイジン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,  
N-ジメチル-m-トルイジン、α-ピコリン、β-ピコリン、  
γ-ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルア  
ミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(o  
15 -メチルベンジル)ジメチルアミン、(m-メチルベンジル)ジ  
メチルアミン、(p-メチルベンジル)ジメチルアミン、N,N  
-テトラメチレン-o-トルイジン、N,N-ヘプタメチレン-o-トル  
イジン、N,N-ヘキサメチレン-o-トルイジン、N,  
N-トリメチレンベンジルアミン、N,N-テトラメチレンベン  
20 ジルアミン、N,N-ヘキサメチレンベンジルアミン、N,N-  
テトラメチレン(o-メチルベンジル)アミン、N,N-テトラ  
メチレン(p-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン  
ン(o-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン(p  
-メチルベンジル)アミンなどが挙げられる。

25 また、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-n  
-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エ

チレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジエチルエーテル、プロピレンジコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-(ビステトラ  
5 ヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエ  
10 タンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、  
ピリジン、N,N,N',N'-(テトラメチルエチレンジアミン、  
ジピペリジノエタン、N,N-ジエチルエタノールアミンのメチ  
ルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテ  
ル、N,N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの  
15 第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、ジオレフィン系  
(共)重合体の共役ジオレフィン部分のミクロ構造(ビニル結  
合含量)を調整することができる。

本発明の(共)重合ゴムを重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロ pentan、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。

炭化水素溶媒の使用は、全单量体濃度が、通常、5~30重量%、好ましくは10~20重量%程度となる量である。

25 本発明で使用される開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をラン

ダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともに(a)カリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加される(a)カリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-<sup>t</sup>-ブトキシド、カリウム-<sup>t</sup>-アミロキシド、カリウム-n-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などの有機カルボン酸のカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

これらの(a)カリウム化合物は、開始剤のアルカリ金属1グラム原子当量あたり、0.005～0.5モルの量で添加できる。0.005モル未満では、(a)カリウム化合物の添加効果（開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖付与）が現れず、一方0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

本発明の共重合ゴム(D)の製造において、芳香族ビニル化合物の上記単連鎖と長連鎖を上記特定の割合で混在させるためには、上記重合開始剤とともに上記(a)カリウム化合物を添加す

る。(a)カリウム化合物の添加量は、上記と同様であり、0.0  
0.5モル未満では、カリウム化合物の添加効果（開始剤の反応  
性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖・長連  
鎖付与）が現れず、一方0.5モルを超えると、重合活性が低  
5 下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体  
末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

また、上記(a)カリウム塩とともに、必要に応じて、(b)アルコ  
ール、チオアルコール、有機カルボン酸、有機スルホン酸、有  
機亜リン酸、第1級アミン、および第2級アミンの群から選ば  
10 れた少なくとも1種の化合物を(a)カリウム塩の1モルあたり0.  
1～5モルで、かつ有機アルカリ金属および／または有機アル  
カリ土類金属の1g原子あたり0.1モル以下の量を使用する  
ことができる。

これらの(b)化合物の好適な例としては、メチルアルコール、  
n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ヘキシルアル  
コール、2-エチルヘキシルアルコール、n-オクチルアルコ  
ール、ラウリルアルコールなどの脂肪族アルコールや各種フェ  
ノール性アルコール誘導体およびブチルアミン、ジブチルアミ  
ン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ  
20 オクチルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、アニリ  
ンなどの各種第一級アミンまたは第二級アミン、ブチルメルカ  
プタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどの  
チオアルコール類、オクチル酸、ステアリン酸、ヘキサン酸な  
どの有機カルボン酸および有機亜リン酸、有機スルホン酸など  
25 が挙げられる。

本発明の(共)重合ゴム(i)は、G P Cで測定される分子量分布

がポリモーダル型でも、あるいは、該分子量分布がモノモーダル型で、かつ重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.3～4.0であってもよい。

以下、本発明の(共)重合ゴム(i)について、ポリモーダル型と  
5 モノモーダル型について、それぞれ、分けて説明する。

本発明の(共)重合ゴム(i)は、G P Cで測定される分子量分布  
が多峰性（ポリモーダル型）であってもよい。分子量分布が单  
峰性（モノモーダル型）で分子量分布が狭い（M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が1.  
3未満）と、補強剤やその他の配合剤と配合したときの粘度が  
10 高くなり、加工性が悪化する。配合物の加工性の悪化は、加工  
コストを高くするのみならず、補強剤やその他の配合剤の分散  
不良を引き起こし、配合物の物性低下につながる。配合物の粘  
度を低下させる目的で、生ゴムの分子量を低下させると、低ヒ  
ステリシスロス性が悪化するとともに、ゴムの粘着性が高くな  
15 りハンドリングが悪くなり、またコールドフローが大きくなっ  
て貯蔵安定性が悪化する。また、分子量分布が单峰性（モノモ  
ーダル型）で分子量分布が広い（M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が4.0以上）と、  
低分子量成分が増加して、低ヒステリシスロス性能・耐摩耗性  
能が悪化する。

20 本発明の(共)重合ゴム(i)のG P Cで測定される分子量分布を  
多峰性（ポリモーダル型）にする方法には特に限定されないが、  
例えば以下の方法がある。

方法（1）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと  
芳香族ビニル化合物とを（共）重合したのち、重合転化率が9  
25 0%～100%になった時点で、式（3）、（4）で表されるカ  
ップリング剤に加えて、他の官能性の特定のカップリング剤を

添加して、該カップリング剤と一部の重合体の活性末端とを反応させて分子量を複数倍に増加させる。カップリング剤の添加量を調節することで分子量を複数倍に増加させた重合体と、特定カップリング剤と反応しない重合体との量をコントロールして、分子量分布を多峰性にすることができる。  
5

方法（2）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを（共）重合させる際、少量の多官能性モノマーを存在させておく。多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジ-*i*-ソ-プロペニルベンゼンなどが挙げられ、その添加量は、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の合計100重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは0.01～3重量部である。  
10

方法（3）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを（共）重合させる際に、重合転化率が50%以下の時点で、重合活性末端の一部を失活させうる試薬（いわゆる重合停止剤）を添加する。失活していない重合末端は、さらに残ったモノマーを重合するので、失活した重合体より分子量が増大し、分子量分布が多峰性となる。  
15

これらのうち、方法（1）のカップリング剤を添加する方法が、重合体の物性面からも、生産性の面からも好ましい。重合転化率が90%～100%になった時点で、重合活性末端に反応させる特定のカップリング剤としては、後記する（a）イソシアナート化合物および／またはイソチオシアナート化合物（以下「カップリング剤（a）」ともいう）、（b）アミド化合物および／またはイミド化合物（以下「カップリング剤（b）」ともいう）、（c）ピリジル置換ケトン化合物および／またはピリジル  
20  
25

置換ビニル化合物（以下「カップリング剤（c）」ともいう）、（d）  
ケイ素化合物（以下「カップリング剤（d）」ともいう）、（e）  
エステル化合物（以下「カップリング剤（e）」ともいう）、（f）  
ケトン化合物（以下「カップリング剤（f）」ともいう）ならび  
5 に（g）スズ化合物（以下「カップリング剤（g）」ともいう）  
よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

他方、本発明の（共）重合ゴム（i）は、G P Cで測定される分子量分布が、単峰性（モノモーダル型）で、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.3～4.0、  
10 好ましくは1.5～3.0、さらに好ましくは1.5～2.5  
であってもよい。

分子量分布が单峰性（モノモーダル型）であっても、分子量分布が狭い（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.3未満）と、補強剤やその他の配合剤と配合したときの粘度が高くなり、加工性が悪化する。  
15 配合物の加工性の悪化は、加工コストを高くするのみならず、補強剤やその他の配合剤の分散不良を引き起こし、配合物の物性低下につながる。配合物の粘度を低下させようとして、生ゴムの分子量を低下させると、配合物の低ヒステリシスロス性が悪化するとともに、ゴムの粘着性が高くなりハンドリングが悪く、またコールドフローが大きくなつて貯蔵安定性が悪化する。  
20 一方、分子量分布が広い（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が4.0を超える）と、配合物の低ヒステリシスロス性が悪化する。

本発明の（共）重合ゴム（i）の分子量分布を、単峰性（モノモーダル型）で、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）  
25 の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を1.3～4.0にする方法は特に限定されないが、例えば以下の方法がある。

(方法1)：重合系中に溶剤、モノマー、上記重合開始剤、必要に応じてエーテル化合物、3級アミン化合物を連続的にチャージしながら重合する（連続重合方式）。

5 (方法2)：あらかじめ重合系中に溶剤、重合開始剤、必要に応じてエーテル化合物、3級アミン化合物を仕込んでおき、モノマーのみを連続的または断続的にチャージして重合させる方法（モノマー連続添加方式）。

10 上記モノモーダル型の(共)重合ゴム(i)においても、全(共)重合体鎖の少なくとも5%以上で50%を超えない重合体鎖の重合終了末端が、後記カップリング剤(a)～(g)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物によって変性もしくはカップリングさせていることが、重合体の物性面（たとえばヒステリシスロスを低減させる、あるいは耐摩耗性・破壊強度を良好にする）からも、生産性の面からも好ましい。

15 なお、分子量分布の広いモノモーダル型の本発明の(共)重合ゴム(i)を重合終了前にカップリングしても、分子量分布が広いために、ポリモーダル型とはならず、モノモーダル型を維持する。

20 カップリング剤(a)～(g)の具体例は、以下のとおりである。

25 カップリング剤(a)であるイソシアナート化合物またはチオイソシアナート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3,5-ベンゼ

ントリイソシアナート、フェニル-1,4-ジイソチオシアナートなどを好ましいものとして挙げることができる。

カップリング剤（b）であるアミド化合物またはイミド化合物の具体例としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N,N,N',N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N,N,N',N'-テトラメチルオキサミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイイミド、N-メチルマレイイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物を好ましいものとして挙げることができる。

カップリング剤（c）であるピリジル置換ケトン化合物またはピリジル置換ビニル化合物の具体例としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジンなどを好ましいものとして挙げることができる。

カップリング剤（d）であるケイ素化合物の具体例としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4,5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラサルファイドなどを好ましいものとして挙げることができる。

カップリング剤（e）であるエステル化合物の具体例は、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどを好ましいものとして挙げることができる。

カップリング剤（f）であるケトン化合物の具体例としては、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェ

ノン、N,N,N',N'－テトラエチル(4,4'－ジアミノ)－  
ベンゾフェノン、N,N-ジメチル-1-アミノベンゾキノン、  
N,N,N',N'－テトラメチル-1,3-ジアミノベンゾキノン、  
N,N-ジメチル-1-アミノアントラキノン、N,N,N',N'  
5 -テトラメチル-1,4-ジアミノアントラキノンなどを好まし  
いものとして挙げができる。

カップリング剤(g)であるスズ化合物の具体例としては、  
テトラクロロスズ、テトラブロモスズ、トリクロロブチルスズ、  
トリクロロメチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロモジ  
10 メチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、  
ジクロロジオクチルスズ、1,2-ビス(トリクロロスタニル)  
エタン、1,2-ビス(メチルジクロロスタニルエタン)、1,4  
-ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1,4-ビス(メチルジ  
15 クロロスタニル)ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチ  
ルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリスステアレート、  
ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエー  
ト、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレ  
ートなどを好ましいものとして挙げができる。上記カップ  
20 リング剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上  
を併用して用いることもできる。

上記カップリング剤の使用量は、開始剤のアルカリ金属1グラム原子当量あたり、0.05～50モル、好ましくは0.1～30モルの量で添加できる。0.05モル未満では、得られるゴム組成物の物性が劣り、またコールドフローが大きくなつ  
25 て貯蔵安定性が悪化する。一方、50モルを超えると、本発明の(共)重合ゴム(i)を得るために必要な式(3)、(4)に記載の

化合物の反応率が低下し、期待する性能が得られない。

なお、上記カップリング剤による全（共）重合体鎖におけるカップリング率は、通常、5%以上、好ましくは10～35%である。

5 なお、本発明の共重合ゴム（D）の製造にあっては、上記カップリング剤の使用量は、0.4モル以下、好ましくは0.3モル以下の量で添加できる。0.4モルを超えると、本発明で使用されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物による変性率が低下して物性が劣る。なお、上記カップリング剤による共重合ゴム（D）の全共重合体鎖におけるカップリング率は、通常、10 40%以下、好ましくは30%以下である。

また、上記カップリング剤として、2官能性以上のカップリング剤を使用してもよい。「2官能性以上のカップリング剤」を用いてカップリングさせることにより、コールドフローの改良のみならず、得られるゴム組成物の加工性や物性を向上させることができる。

2官能性以上のカップリング剤（a）の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタブのジフェニルメタンジイソシアナート（C-MDI）、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3,5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1,4-ジイソチオシアナートなどを好ましいものとして挙げることができる。

25 2官能性以上のカップリング剤（b）の具体例としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N,N,N',N' -テトラメチ

ルフタル酸アミド、オキサミド、N,N,N',N'－テトラメチルオキサミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N－メチルコハクイミド、マレイミド、N－メチルマレイミド、フタルイミド、N－メチルフタルイミドなどのイミド化合物を好ましいものとして挙げることができる。  
5

2官能性以上のカップリング剤(c)の具体例としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジンなどを好ましいものとして挙げることができる。

2官能性以上のカップリング剤(d)の具体例としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4,5－エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシリルプロピル)テトラサルファイドなどを好ましいものとして挙げることができる。  
10  
15

2官能性以上のカップリング剤(e)の具体例は、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどを好ましいものとして挙げることができる。

2官能性以上のカップリング剤(f)の具体例としては、N,N－ジメチル－1－アミノベンゾキノン、N,N,N',N'－テトラメチル－1,3－ジアミノベンゾキノン、N,N－ジメチル－1－アミノアントラキノン、N,N,N',N'－テトラメチル－1,4－ジアミノアントラキノンなどを好ましいものとして挙げることができる。  
20  
25

2官能性以上のカップリング剤(g)の具体例としては、テ

トラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1,2-ビス(トリクロロスタニル)エタン、1,2-ビス(メチルジクロロスタニルエタン)、1,4-ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1,4-ビス(メチルジクロロスタニル)ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリスステアレート、ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレートなどを好ましいものとして挙げることができる。

上記2官能性以上のカップリング剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を併用して用いることもできる。

上記2官能性以上カップリング剤(a)～(g)中、好みくは(g)スズ化合物である。

なお、2官能性以上のカップリング剤として(g)スズ化合物を用いて共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合には、該共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と2官能性以上のスズ化合物でカップリングを行うに際し、カップリングを行う直前に共役ジオレフィンを添加して重合を行い、共役ジエンユニットースズ結合鎖を含む共役ジオレフィン(共)重合ゴムを得ることが好ましい(特公昭57-87407号公報参照)。

このように、カップリング直前に共役ジオレフィンを添加して芳香族ビニル化合物(スチレン)ユニットとスズとの結合鎖の生成を抑えることにより、転がり摩擦抵抗特性および破壊特

性の優れたゴムが得られる。

上記 2 官能性以上のカップリング剤の使用量は、開始剤のアルカリ金属 1 グラム原子当量あたり、 0.005 ~ 1 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルの量で添加できる。 0.005 モル未満では、得られるゴムのコールドフローの改良効果に乏しく、また、ゴム加硫物の物性が低下する場合がある。一方、 1 モルを超えると未反応物が多くなり臭気が発生したり、加硫速度を速めたり、ゴム加硫物の物性が低下する場合がある。

なお、上記 2 官能性以上のカップリング剤は、全（共）重合体鎖の 1 % 以上、好ましくは 5 % 以上の（共）重合体鎖に結合していることが望ましい。

5 % 未満では、コールドフローの改良効果に乏しく、また、加工性の改良効果が低下、ゴム加硫物の物性が低下する場合がある。

15 次に、本発明の第 2 製造法について説明する。

本発明の（共）重合ゴムを得るための、第 1 級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤による重合反応、およびアルコキシシラン化合物との反応は、通常、 0 ~ 120 ℃ の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第 1 級アミノ基を脱保護させるための加水分解は、 80 ~ 150 ℃ 、好ましくは 90 ~ 120 ℃ の温度範囲で、第 1 級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤の 2 倍モル以上の水もしくは酸性水などを添加し、 10 分間以上、好ましくは 30 分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

尚、第 2 製造法について、ここに記載のない事項は、第 1 製

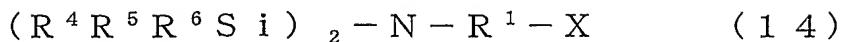
造法について記載した事項がそのままあるいは当業者に自明の変更を加えて適用されると理解されるべきである。

上記式（7）で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えれば 3 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 1 - プロピルリチウム、3 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 2 - メチル - 1 - プロピルリチウム、3 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 2,2 - ジメチル - 1 - プロピルリチウム、4 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 1 - ブチルリチウム、5 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 1 - ペンチルリチウム、8 - [N,N-ビス(トリメチルシリル)] - 1 - オクチルリチウムを挙げることができる。

また、上記式（8）で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えば 3 - (2,2,5,5,-テトラメチル - 2,5 - ジシラ - 1 - アザシクロペンタン) - 1 - プロピルリチウム、2 - メチル - 3 - (2,2,5,5,-テトラメチル - 2,5 - ジシラ - 1 - アザシクロペンタン) - 1 - プロピルリチウム、2,2 - ジメチル - 3 - (2,2,5,5,-テトラメチル - 2,5 - ジシラ - 1 - アザシクロペンタン) - 1 - プロピルリチウム、4 - (2,2,5,5,-テトラメチル - 2,5 - ジシラ - 1 - アザシクロペンタン) - 1 - ブチルリチウム、6 - (2,2,5,5,-テトラメチル - 2,5 - ジシラ - 1 - アザシクロペンタン) - 1 - ヘキシリチウムを挙げができる。

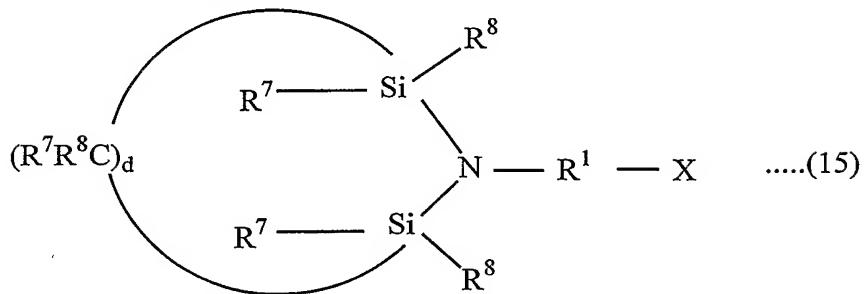
また、上記リチウムアミド開始剤は、対応するハライドと有機リチウム化合物を炭化水素溶媒中で反応させた合成体を使用してもよい。尚、ハライドと有機リチウムの反応は、重合リアクターと別の反応容器にて予め実施してもよい。

上記リチウムアミド開始剤に対応するハライドとしては、下記式（14）



ここで、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ の定義は、上記式（3）に同じである、 $X$ はハロゲン原子である、

または下記式（15）



ここで、 $R^1$ の定義は上記式（3）と同じであり、 $R^7$ 、 $R^8$ は、各々独立に水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基であり、dは1～7の整数である、

10 を挙げることができる。

さらに、上記式（9）で表されるアルコキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラトルイロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシラン、メチルトリブロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブロキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブロキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチル

ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリフェノキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリブトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジフェノキシジクロロシランを挙げることができる。

本発明で得られる(共)重合ゴム(i)の重量平均分子量は、通常、  
10万～200万、好ましくは15万～170万、さらに好ましくは15万～150万である。10万未満では、得られるゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性などが充分ではなく、一方、200万を超えると、加工性に劣り、また混練り時のフィラー分散性が悪化し、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド性が悪化する。

なお、本発明で得られる(共)重合ゴム(i)のムーニー粘度(M<sub>L</sub><sub>1+4</sub>, 100℃)は20~200の範囲であることが好ましく、20未満では破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が悪化し、一方、200を超えると加工性が低下する。また、ムーニー粘度(M<sub>L</sub><sub>1+4</sub>, 100℃)が100を超えた(共)重合体もそのままでは加工性に劣り好ましくないが、芳香族系

プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度を100以下に下げて、加工上問題なく使用できるようになることもできる。用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましく用いられる。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、および脂肪族系オイルの混合物であり、これらの量割合によって芳香族系（アロマティック系）、脂環族系（ナフテン系）、脂肪族系（パラフィン系）と分類されているが、本発明には、いずれのものも使用することができる。伸展油としては、好ましくは粘度比重恒数（または粘度比重定数という。以下、V. G. C.と略す。）で0.790～1.100、好ましくは0.790～1.049、さらに好ましくはV. G. C. が0.790～0.999、特に好ましくはV. G. C. が0.790～0.949のものである。なかでも、粘度比重恒数（V. G. C. 値）が0.900～1.049の芳香族系鉱物油（アロマティックオイル）および0.800～0.899の脂肪族系鉱物油（ナフテニックオイル）が、低ヒステリシスロス性／ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。

本発明の共重合ゴム（D）にあっては、粘度比重恒数（V. G. C. 値）が0.900～1.049の芳香族系鉱物油（アロマティックオイル）および0.800～0.899の脂肪族系鉱物油（ナフテニックオイル）が、低ヒステリシスロス性／ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。

このうち、上記粘度比重恒数を満たすアロマティック系伸展

油としては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイルA C - 1 2 , A C 4 6 0 , A H - 1 6 , A H - 5 8 、エクソンモービル（有）製の、モービルゾールK, 同22, 同130、富士興産（株）製の、フッコール・アロマックス#3、日鉱共石（株）製の、共石プロセスX 5 0 , X 1 0 0 , X 1 4 0 、シェル化学（株）製の、レゾックスNo. 3、デュートレックス729 UK、日石三菱（株）製の、コウモレックス200, 300, 500, 700、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイル110, 同120、日石三菱（株）製の、三菱34ヘビープロセス油、三菱44ヘビープロセス油、三菱38ヘビープロセス油、三菱39ヘビープロセス油などが挙げられる。

また、上記粘度比重恒数を満たすナフテン系伸展油としては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイルN S - 2 4 , N S - 1 0 0 , N M - 2 6 , N M - 2 8 0 , N P - 2 4 、エクソンモービル（有）製のナプレックス38、富士興産（株）製の、フッコールF L E X # 1 0 6 0 N , # 1 1 5 0 N , # 1 4 0 0 N , # 2 0 4 0 N , # 2 0 5 0 N 、日鉱共石（株）製の、共石プロセスR 2 5 , R 5 0 , R 2 0 0 , R 1 0 0 0 、シェル化学（株）製の、シェルフレックス371 J Y , 同371 N , 同451 , 同N - 4 0 , 同22 , 同22 R , 同32 R , 同100 R , 同100 S , 同100 S A , 同220 R S , 同220 S , 同260 , 同320 R , 同680 、日石三菱（株）製のコウモレックス2号プロセスオイル、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイルL - 2 , 同765 、日石三菱（株）製の三菱20ライトプロセス油などが挙げられる。

さらに、上記粘度比重恒数を満たすパラフィン系伸展油とし

ては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイル PW-90, PW-380, PS-32, PS-90, PS-430、富士興産（株）製の、フッコールプロセス P-100, P-200, P-300, P400, P-500、日鉱共石（株）製の、共石プロセス P-200, P-300, P-500、共石 EPT750, 同1000, 共石プロセス S90、シェル化学（株）製の、ルブレックス26, 同100, 同460、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイル815, 同845, 同B-1、エクソンモービル（有）製のナプレックス32、  
10 日石三菱（株）〔旧三菱石油（株）〕製の三菱10ライトプロセス油などが挙げられる。

このように、本発明の（共）重合ゴム(i)が伸展油によって油展されていることにより、カーボンブラック、シリカなどの充填剤を該（共）重合ゴムに均一に微分散させることができることになり、  
15 加工性、加硫物の諸特性を著しく向上させることができる。また、これにより、驚くべきことに、得られる油展（共）重合ゴムや加硫物の機械的強度、特に耐摩耗性を向上させることができる。

本発明に用いられる伸展油の配合量は、（共）重合ゴム(i) 10  
20 重量部に対して、10～100重量部、好ましくは15～90重量部である。10重量部未満では、耐摩耗性向上効果や加工性に乏しく、一方、100重量部を超えると、著しく軟質化し加工性に劣る。

なお、伸展油は、重量平均分子量が15万以下の液状ポリマー（あるいはその溶液）であってもよい。  
25

油展方法としては特に制限はなく、例えば、上記（共）重合ゴ

ムの重合溶液に伸展油を添加し、溶液状態で混合する方法を挙げることができる。この方法は、操作上、(共)重合ゴムと伸展油とを混合する過程を省略することができ、両者の混合均一性に優れる点から好ましい。重合溶液に伸展油を添加する場合は、  
5 重合の終了後、例えば、末端変性剤の添加後または重合停止剤の添加後(安定剤などの添加後)が好ましい。有機溶剤を含む重合体溶液中に、伸展油を必要量添加して、溶液状態でよく混合する(第1工程)。次に、①伸展油を含む重合体溶液中にスチームを吹き込むスチームストリッピング法によってクラムを得  
10 るか、あるいは②伸展油を含む重合体溶液をエクストルーダー、デボラチライザーなどの手段により、直接、脱溶剤を行なって、油展(共)重合ゴムと溶剤とを分離する(第2工程)。得られた未乾燥の油展(共)重合ゴムは、必要に応じて、洗浄し、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し(第3工程)、目的とする油展(共)重合ゴムを単離することができる。  
15

また、油展方法として、本発明の(共)重合ゴム(i)と伸展油とを溶融状態でブレンドして、油展(共)重合ゴムを調製することもできる。この場合、ブレンド方法としては、単軸押し出し機、二軸押し出し機、バンパリー、ロール、ニーダー、プラスミルなどが採用され、溶融混練温度は50～200℃が好適である。  
20

本発明の(共)重合ゴムは、単独でまたは天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴムなどとブレンドし、カーボンブラック、シリカなどの補強剤および各種配合剤と、ロール、バンパリーミキサーによ  
25 つて混練りしたのち、硫黄、加硫促進剤などを添加して、トレ

ッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用ゴムをはじめ、ベルト、防振ゴムその他の工業用品に使用することができる。

本発明の（共）重合ゴムを、タイヤ、特にタイヤトレッドに使用する場合に、（共）重合ゴムに充填される補強材としては、  
5 例えればカーボンブラック、シリカなどのフィラーが挙げられる。

特に、加硫物を効果的に補強して、良好な耐摩耗性、破壊強度を期待するときには、カーボンブラックが好適に使用される。フィラーの充填量は、全ゴム成分 100 重量部に対し、好ましくは 20～120 重量部、より好ましくは 30～110 重量部  
10 である。カーボンブラックとしては、ファーネス法により製造されたものであって、窒素吸着比表面積が 50～200 m<sup>2</sup>/g、D B P 吸油量が 80～200 ml/100 g のカーボンブラックが好ましく、F E F、H A F、I S A F、S A F クラスのものが好ましく使用でき、特に高凝集タイプのものが好ましい。  
15

また特に、低燃費タイヤ用途においては、加硫物のヒステリシスロスを低下させて良好な転がり抵抗を与えるとともに、ウェットスキッド抵抗を向上させる目的において、シリカの使用が好ましい。シリカとしては、湿式法シリカ、乾式法シリカ、  
20 合成けい酸塩シリカのいずれのものも使用できる。補強効果の高いのは粒子径の小さいシリカであり、小粒子・高凝集タイプ（高表面積、高吸油性）のものがゴムへの分散性が良好で、物性および加工性の面で特に好ましい。

また、高分散型（H i g h D i s p e r s i b l e T y  
25 p e）のシリカを使用することも、ゴムへの分散性を良好化し、物性、加工性の面で好ましい。

シリカの平均粒子径は一次粒子径で 5 ~ 60 μm、特に 10 ~ 35 μm が好ましい。このシリカの充填量は、全ゴム成分 100 重量部に対して、好ましくは 20 ~ 120 重量部、より好ましくは 30 ~ 110 重量部である。

さらに、シリカを充填剤に使用する際、その補強効果を高める目的で、公知の各種シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤とは、分子中にアルコキシリル基などのシリカ表面と反応可能な構成成分とポリスルフィド、メルカプト基、エポキシ基などの、ゴム、特に炭素 - 炭素二重結合と反応可能な構成成分を併せ持った化合物を指す。例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドおよび 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどが、シランカップリング剤としてよく知られている。

また、カーボンブラックとシリカとを、全ゴム成分 100 重量部に対し 20 ~ 120 重量部の範囲内で組み合わせて使用することで、良好な摩耗耗性、破壊強度と優れた低ヒステリシスロス性能、ウェットグリップ性能のバランスを両立させることもできる。

なお、フィラーとして、シリカを用いる場合、フィラー中の少なくとも 1 重量部をシリカとし、さらにこのシリカに対してシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 重量 % 含有させることが望ましい。このようにすると、シリカの分散性が向上し、また

シリカとゴムとの結合比率が向上するので、シリカとゴムの補強効果を更に高め、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。

また、カーボンブラックとシリカとを、全ゴム成分 100 重量部に対し 20 ~ 120 重量部の範囲内で組み合わせて使用することで、良好な摩耗耗性、破壊強度と優れた低ヒステリシスロス性能、ウェットグリップ性能のバランスを両立させることもできる。

また、本発明の（共）重合ゴムにカーボンシリカ デュアル・フェイズ・フィラー（Dual Phase Filler）を配合することにより、カーボンブラックとシリカを併用したときと同様な優れた利点を得ることができる。

カーボンシリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面に、シリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名 CRX 2000、CRX 2002、CRX 2006 として販売されている。

カーボンシリカ デュアル・フェイズ・フィラーの配合量は、ゴム成分の合計 100 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 100 重量部、より好ましくは 5 ~ 95 重量部である。

本発明では、カーボンシリカ デュアル・フェイズ・フィラーをそれ以外の充填剤と併用して使用することができる。併用できる充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムを挙げることができるが、これらに制限はない。なかでもカーボンブラック、シリカが好ましい。

これらの併用できる充填剤は、ゴム成分の合計量 100 重量

部に対して、好ましくは3～100重量部、特には5～95重量部配合することが好ましい。

一方、上記油展（共）重合ゴムを用いて、ゴム組成物を調製する場合には、上記油展（共）重合ゴムを全ゴム成分に対して3  
5 0重量%以上含有させるとともに、フィラーとして、全ゴム成分100重量部当たりカーボンブラックを2～100重量部および／またはシリカを30～100重量部を含有させ、そしてシリカを含有させる場合、シリカに対し、シランカップリング剤を5～20重量%含有させることが好ましい。このようになると、このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。

また、上記油展（共）重合ゴムを用いて、ゴム組成物を調製する場合には、該油展（共）重合ゴムを全ゴム成分に対し30  
15 重量%以上含有させるとともに、フィラーとして、全ゴム成分100重量部あたり、

（イ）カーボンブラックおよびシリカをこれらの合計量として30～100重量部、

（ロ）カーボン－シリカ デュアル・フェイズ・フィラーを3  
20 0～100重量部、または

（ハ）カーボン－シリカ デュアル・フェイズ・フィラーとカーボンブラックおよび／またはシリカをこれらの合計量として30～100重量部、

含有させ、そしてシリカおよび／またはカーボン－シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの合計量に対し、シランカップリング剤を5～20重量%含有させる、ことも好ましい態様であ

る。このようにすると、シリカの分散性が向上し、またシリカとゴムとの結合比率が向上するので、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が改良されるという効果が得られる。

本発明の（共）重合ゴム（油展(共)重合ゴムを含む）を使用して得られるゴム組成物の混練り方法は、特に限定されないが、フィラーにシリカを含む場合は、シリカによる補強が充分になされ、加硫ゴムの物性をより向上させる目的で、下記方法で混練りすることもできる。

本発明の（共）重合ゴム（油展(共)重合ゴムを含む）、シリカ、シランカップリング剤、亜鉛華および加硫剤を含有するゴム組成物の混練り方法としては、（a）（共）重合ゴムにシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合し、混練りして第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に亜鉛華および加硫剤を配合し、混練りする方法、または、（b）（共）重合ゴムにシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合して混練りし、更に亜鉛華を配合し、混練りを継続して第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に加硫剤を配合し、混練りする方法を挙げることができる。

上記混練り方法であれば、（共）重合ゴムとシリカを混練りする際にシランカップリング剤が共存しないため、混練り温度を170～180℃程度まで高めることができ、本発明の（共）重合ゴムとシリカとの反応性が高まるので、少ない混練り回数で、シリカを充分に分散させることができ、性能が向上する。

なお、本発明のゴム組成物には、加硫剤を、全ゴム成分10

0重量部に対して、好ましくは0.5～1.0重量部、さらに好ましくは1～6重量部の範囲で用いることができる。

加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などを挙げることができる。

5 また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

さらに、本発明の（共）重合ゴムを使用して得られるゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスを更に向上させる目的で、他の伸展油や通常のゴム組成物に配合される加硫剤、加硫促進剤、亜鉛華、老化防止剤、スコーチ防止剤、タッキファイア、他の充填剤などの各種の配合剤のほか、下記相溶化剤を混練り時に添加することもできる。

好ましい相溶化剤は、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコーン化合物である。

相溶化剤の有機化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。

25 エポキシ基含有化合物：ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシ

グリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなど

カルボン酸化合物：アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

5 カルボン酸エステル化合物：アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤など

10 ケトン化合物：メチルシクロヘキサン、アセチルアセトンなど

エーテル化合物：イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど

15 アルデヒド化合物：ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなど

20 アミノ基含有化合物：n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、n-ヘキシリアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシリアミン、イソプロパノールアミン、エチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンイミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレンジアミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、

塩酸 - n - ブチルアミンなど。

水酸基含有化合物：イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2 - メルカプトエタノール、3 - メチル - 3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオール、1 - オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなど

なかでも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

相溶化剤のシリコーン化合物の具体例としては、

アルコキシシラン化合物：トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど

シロキサン化合物：ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有シリコーンオイルなど

アミノシラン化合物：ヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニリトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど、なかでもシラザン化合物、ビス

(ジメチルアミノ)ジメチルシランが好ましい。

(共)重合ゴム(ii)

本発明の(共)重合体鎖に結合したアルコキシシリル基、および同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物5に由来する化合物残基を含む共役ジオレフィン(共)重合ゴム(ii)は、共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび/または芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン(共)重合ゴム、ならびに同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物から得られる。

10 本発明の(共)重合ゴム(ii)は、炭化水素溶媒中で、共役ジオレフィン、または共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物(および場合により共重合可能な第3モノマー)とを、有機アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、重合活性15末端に、アルコキシシリラン系化合物(カップリング剤)を反応させて、(共)重合体鎖にアルコキシシリル基をカップリングさせ、さらに、同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物を、(共)重合ゴム乾燥前までに添加して処理して得られる(上記製造方法を「第1-3製造法」という)。同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物としては、上記式(5)および/または(6)で表される化合物(以下「化合物(5)および/または(6)」ともいう)が挙げられる。

これにより、(共)重合体鎖に結合したアルコキシシリル基が加水分解後、シラノール基となり縮合するのを抑えるため、得られる(共)重合ゴムのムーニー粘度を安定化させることができ、また該(共)重合ゴムのムーニー粘度の経時変化を抑制す

ることができる。

上記重合反応は、通常、重合温度が0～120℃の範囲、重合時間が1～120分の範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。また、重合は、バッチ式でも連続重合

5 でもかまわない。

ここで、本発明の第1～3製造法に使用される炭化水素溶媒、共役ジオレフイン、芳香族ビニル化合物、第3モノマー、開始剤（有機アルカリ金属、第2級アミン、第3級アミンなど）は、上記第1製造法に使用されるものと同様である。

10 また、本発明の第1～3製造法に使用されるアルコキシシラン系化合物は、アミノ基含有アルコキシシラン系化合物も含むものであり、上記記載の、式（9）で表されるアルコキシシラン化合物、保護基で保護されたアミノ基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。

15 上記カップリング反応に用いられるアルコキシシラン系化合物の使用量は、開始剤のアルカリ金属またはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、通常、0.05～5.0モル、好ましくは0.1～2.0モルの量で添加できる。

また、第1～3製造法では、開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともに上記カリウム化合物を添加してもよい。

本発明では、以上のようにして、共役ジオレフインあるいは共役ジオレフインと芳香族ビニル化合物とをアニオン重合させ、その重合活性末端に、上記アルコキシシラン系化合物をカップリング反応

25

させる。カップリング反応は、通常、0～120℃、好ましくは50～100℃、反応時間は1～30分、好ましくは5～20分である。

また、同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物5は、重合開始時、重合終了時、カップリング反応後、溶媒分離時、乾燥前のいずれの時期に添加してもよいが、重合体に効率良く分散させる点から、カップリング反応後の重合系に添加することが好ましい。

上記同一炭素原子に2個以上のアルコキシル基を有する化合物を10添加する際の温度は、通常、0～100℃、好ましくは20～80℃、添加時間（処理時間）は、通常、1～30分、好ましくは5～20分程度である。

上記化合物（5）としては、例えばテトラメトキシメタン、テトラエトキシメタン、テトラ-*n*-プロポキシメタン、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリ-15*n*-プロピル、オルトギ酸トリイソプロピル、オルトギ酸トリブチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルト-*n*-酪酸トリメチル、オルト-*n*-酪酸トリエチル、オルト吉草酸トリメチル、オルト吉草酸トリエチル、トリメチルオルトベンゾエート、トリエチルオルトベンゾエート、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、アセトアルデヒドジメチルアセタール、アセトアルデヒドジエチルアセタール、1,1-ジメトキシプロパン、1,1-ジエトキシプロパン、ベンズアルデヒドジメチルアセタール、フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール、2-クロロ-1,1,1-トリメトキシエタ

ン、2-ブロモ-1,1,1-トリメトキシエタン、2-ブロモ-1,1-ジメトキシエタン、2-クロロ-1,1-ジメトキシエタン、3,3-ジメトキシ-1-プロパンなどが挙げられ、好ましくはオルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリn-ブロピル、ジエトキシメタンである。

上記化合物(6)としては、例えば1,1,3,3-テトラメトキシプロパン、1,1,3,3-テトラエトキシプロパン、1,1,3,3-テトラメトキシブタン、1,1,3,3-テトラエトキシブタンなどを挙げることができ、好ましくは1,1,3,3-テトラエトキシプロパンである。

上記化合物(5)および/または(6)の添加量は、重合活性末端と反応させるアルコキシラン系化合物に対して0.1倍モル以上、好ましくは等倍モル以上、さらに好ましくは等倍～1.5倍モルである。0.1倍モル未満では、乾燥後のムーニー粘度が高くなる。また、ムーニー粘度の経時変化を抑制する効果も充分ではなく、好ましくない。

また、上記化合物(5)および/または(6)の添加量は、共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対して、0.005重量部以上、好ましくは0.05重量部以上、さらに好ましくは0.05～1.0重量部である。

なお、本発明の(共)重合ゴム(ii)の重量平均分子量は、通常、10万～200万、好ましくは15万～170万である。10万未満では、得られるゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性などが充分ではなく、一方、200万を超えると、加工性に劣り、また混練り時のフィラー分散性が悪化し、破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、ウェット

スキッド性が悪化する。

また、本発明の（共）重合ゴム(ii)のムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>, 100℃）は20～200の範囲であることが好ましく、20未満では破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が悪化し、一方、200を超えると加工性が低下する。

本発明の（共）重合ゴム(ii)は、上記（共）重合ゴム(i)と同様に、油展して油展（共）重合ゴムを得ることができ、補強剤、配合剤などと混練、加硫し各種工業製品に使用することができる。シリカ、シランカップリング剤、カーボンブラックなどの補強剤、加硫剤その他を使用する場合の種類、使用量も上記と同様である。

#### ゴム・無機化合物複合体

本発明のゴム・無機化合物複合体に用いられる共役ジオレフイン（共）重合ゴム（I）は、上記共役ジオレフイン（共）重合ゴム（i）および／または共役ジオレフイン（共）重合ゴム(ii)である。上記（共）重合ゴム（i）成分は、第1級アミノ基とアルコキシリル基とを併せ持つことにより、シリカ、カーボンブラック、上記式（10）で表される化合物などの(II)無機化合物に対し、親和性を有し、この(II)無機化合物を大量かつ均一にブレンドすることができる。

本発明では、（I）成分に伸展油を添加して油展ゴムとしたのち、（II）無機化合物を配合して本発明の油展ゴム・無機化合物複合体としてもよく、あるいは、（I）～（II）成分をブレンドして、ゴム・無機化合物複合体としたのち、伸展油を配合して、油展ゴム・無機化合物複合体としてもよい。好ましくは、前者である。

また、本発明の油展ゴム・無機化合物複合体における油展量はゴム・無機化合物複合体のゴム分100重量部に対し、伸展油10～100重量部である。伸展油が10重量部未満では、添加した効果が見られず、一方、100重量部を超えると、破壊強度が低下する。

本発明のゴム・無機化合物複合体に配合される(II)無機化合物は、無機化合物であれば特に限定されないが、例えば、シリカ、カーボンブラック(カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを含む)、上記式(10)で表される化合物のほか、クレーレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを挙げができる。中でも、シリカ、カーボンブラックとシリカとの併用、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーの使用、またはカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーとカーボンブラックおよび／またはシリカとの併用が好ましい。

また、化合物(10)の具体例としては、層状無機化合物が好ましく、例えば、膨潤性マイカ、モンモリナイト、ベントナイト、サポナイト、ヘクトライト、有機変性膨潤性マイカ、有機変性モンモリナイト、有機変性ベントナイト、有機変性サポナイト、および有機変性ヘクトライトなどが挙げられる。

層状化合物を用いる場合には、粘弾性の調整が可能となるという効果を奏する。

(II)無機化合物としては、特に低燃費タイヤ用途においては、上記記載のシリカの使用が好ましい。その比表面積(BET法)は、好ましくは、45～280m<sup>2</sup>/gである。

また、(II)無機化合物として、良好な耐摩耗性、破壊強度を期待するときには、上記記載のカーボンブラックが好適に使用

される。

また、カーボンブラックとシリカとを併用して配合することも可能である。(II)無機化合物として、カーボンブラックとシリカを併用することにより、これら補強作用のある充填剤が、  
5 ゴムに均一に微分散し、ロール加工性、押出性などに優れたものとすることができます。

本発明においては、カーボン－シリカデュアル・フェイズ・フィラー (Dual Phase Filler : カーボン－シリカ二重相フィラー) を、上記と同様に配合することができる。

10 以上の(II)無機化合物の配合量は、(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、1～1,000重量部、好ましくは20～200重量部であり、1重量部未満では、複合化による改良効果が充分でなく、一方、1,000重量部を超えると、無機化合物に対するゴムの量が少なすぎて、複合体  
15 の取り出しが困難となる。

本発明のゴム・無機化合物複合体は、(I)成分の重合体溶液に(II)成分をブレンドしてもよく(湿式ブレンド法)、あるいは、(I)～(II)成分をドライブレンドしてもよい(ドライブレンド法)。

20 ここで、湿式ブレンド法の場合は、例えば、(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムの重合体溶液に(II)無機化合物を添加し、スラリー状態で混合する方法を挙げることができる。この方法は、操作上、(I)成分と(II)成分とを混合する過程を省略することができ、両者の混合均一性に優れる点から好ましい。重合体溶液に(II)無機化合物を添加する場合は、重合の終了後、例えば、末端変性剤の添加後または重合停止剤の添加後が好まし

い。有機溶剤を含む重合体溶液中に、(II)無機化合物を必要量添加して、スラリー状態でよく混合する(第1工程)。次に、① (II)無機化合物を含む重合体スラリー液中にスチームを吹き込むスチームストリッピング法によってクラムを得るか、あるいは② (II)無機化合物を含む重合体スラリー液をエクストルーダー、デボラチライザーなどの手段により、直接、脱溶剤を行なって、ゴム・無機化合物複合体と溶剤とを分離する(第2工程)。得られた未乾燥のゴム・無機化合物複合体は、必要に応じて、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し(第3工程)、目的とするゴム・無機化合物複合体を単離することができる。

また、ドライブレンド法の場合は、(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムと(II)無機化合物とをブレンドして、ゴム・無機化合物複合体を調製することもできる。この場合、ブレンド方法としては、単軸押し出し機、二軸押し出し機、バンバリー、ロール、ニーダー、プラストミルなどが採用され、混練温度は50～200℃が好適である。

#### 複合体を含有するゴム組成物

本発明の(油展)ゴム・無機化合物複合体は、本発明で用いられる(I)(共)重合ゴムのほか、他のゴム成分や、(II)無機化合物を含むフィラーなどを配合することによって、ゴム組成物として調製される。

すなわち、本発明のゴム・無機化合物複合体は、本発明の(I)(共)重合ゴム〔油展(共)重合ゴムを含む〕のほか、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴムなどの他のゴム成分、および本発明の(II)無機化合物を含むカーボンブラック、シリカなどの各種のフィラー

および各種配合剤とを、ロール、バンパリーミキサーによって混練りしたのち、硫黄、加硫促進剤などを添加してゴム組成物とし、拘束板用の制振材のほか、トレッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用ゴムをはじめ、ベルト、その他の防振ゴム、その他の工業用品に使用することができる。  
5

ここで、本発明の複合体を含有するゴム組成物中の(I)成分を含むゴム成分と(II)無機化合物を含むフィラーとの割合は、ゴム成分100重量部に対し、フィラーが20～120重量部である。20重量部未満では、フィラーによるゴムの改良効果10が充分ではなく、一方、120重量部を超えると、作成した材料が硬くなり過ぎ実用に供し得ない。

なお、本発明の複合体を含有するゴム組成物において、ヒステリシスロス特性を改良する目的で、ゴム成分100重量部に対し、フィラーの少なくとも1重量部、好ましくは5～100重量部のシリカを配合し、さらにシリカに対しシランカップリング剤を0.5～20重量%配合することが望ましい。シリカの配合量が1重量部未満では、ヒステリシスロス特性の改良が充分でない。  
15

また、シリカ（カーボンーシリカデュアル・フェイズ・フィラーを含む）やシランカップリング剤は、本発明のゴム・無機化合物複合体の調製時に配合してもよく、また、本発明のゴム組成物の調製時に配合してもよい。  
20

シランカップリング剤を用いることにより、シリカ、もしくはカーボンブラックとシリカを併用してフィラーに使用した場合に、またはカーボンーシリカデュアル・フェイズ・フィラーをフィラーに使用した場合に、その補強効果を高めることができる。  
25

きる。

なお、本発明の複合体を含有するゴム組成物には、加硫剤、加硫促進剤、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じ、上記同様に用いることができる。

5 本発明の複合体を含有するゴム組成物の混練り方法は、特に限定されないが、フィラーにシリカを含む場合は、シリカによる補強が充分になされ、加硫ゴムの物性をより向上させる目的で、下記方法で混練りすることもできる。

本発明のゴム・無機化合物複合体、その他のゴム成分、シリカ、シランカップリング剤、亜鉛華および加硫剤を含有するゴム組成物の混練り方法としては、(a) ゴム・無機化合物複合体およびその他のゴム成分にシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合し、混練りして第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に亜鉛華および加硫剤を配合し、混練りする方法、または、(b) ゴム・無機化合物複合体およびその他のゴム成分にシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合して混練りし、さらに亜鉛華を配合し、混練りを継続して第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に加硫剤を配合し、混練りする方法を挙げることができる。

上記混練り方法であれば、ゴム・無機化合物複合体および他のゴム成分とシリカを混練りする際にシリカカップリング剤が共存しないため、混練り温度を170～180℃程度まで高めることができ、少ない混練り回数で、シリカを充分に分散させることができる。

本発明の複合体を含有するゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、上記相溶化剤を混練り時に添加するこ<sup>5</sup>ともできる。

### 実施例

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

10 なお、実施例中の各種の測定は下記の方法に拠った。

(1) 共役ジオレフィン部分のビニル含量

270 MHz  $^1\text{H}$ -NMR によって求めた。

(2) 結合スチレン含量

270 MHz  $^1\text{H}$ -NMR によって求めた。

15 (3) スチレン単位が1個のスチレン単連鎖、およびスチレン単位が8個以上連なったスチレン長連鎖の含率

田中らの方法 [Polymer, 22, 1721(1981)] にしたがって、スチレンブタジエン共重合ゴムをオゾンによって分解した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (東ソー(株)製、HLC-8120 GPC) によって分析した。

(4) ガラス転移温度

ASTM D3418 に従って求めた。

(4) 重量平均分子量

25 GPC [上記 (4) 項に同じ] を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

(5) 分子量分布

G P C [上記(4)項に同じ]の溶出曲線により、(共)重合ゴムの分子量分布が1山か2山か判定した。また、分子量分布は、ポリスチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比により、 $M_w/M_n$ を求めた。

#### 5 (6) カップリング率

上記G P Cを用いて測定し得られたG P C曲線より、カップリング前のポリマーとカップリングして分子量が増加したポリマーとのピーク面積比から算出した。また、分子量分布が単峰性(モノモーダル型)のポリマーについては、カップリング前の重量平均分子量とカップリング後の重量平均分子量からカップリング率を算出した。  
10

#### (7) ムーニー粘度( $M_L_{1+4}$ 、100°C)

J I S K 6 3 0 0に従って、ローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100°Cで求めた。

#### (8) 重合ゴムの加熱促進評価

15 温度90°C・湿度50%の恒温槽中に重合ゴムを放置し、1,2日後のムーニー粘度を測定した。(ムーニー粘度の経時変化を測定した。)

#### (9) 第1級アミノ基含有量(mmol/kg)

まず(共)重合体をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で沈殿させることにより(共)重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、乾燥した。本処理を施した(共)重合ゴムを試料として、J I S K 7 2 3 7に記載された「全アミン価試験方法」により全アミノ基含有量を定量した。続けて、上記処理を施した(共)重合ゴムを試料として「アセチルアセトンブロックド法」により第2アミノ基および第3アミノ基の含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒

には、o-ニトロトルエンを使用、アセチルアセトンを添加し、過塩素酸酢酸溶液で電位差滴定を行った。全アミノ基含有量から第2アミノ基および第3アミノ基の含有量を引いて第1アミノ基含有量 (mmol) を求め、分析に使用したポリマー重量を割ることで重合体に結合した第1級アミノ基含有量 (mmol / kg) を求めた。

(10) 第3級アミノ基含有量 (mmol / kg)

まず重合体をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で沈殿させることにより(共)重合ゴムに結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、乾燥した。本処理を施した(共)重合ゴムを試料として、「アセチル化法」により第3アミノ基含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒には、o-ニトロトルエン+酢酸を使用、ギ酸無水酢酸混合溶液を添加し、過塩素酸酢酸溶液で電位差滴定を行った。定量値、第3アミノ基含有量 (mmol) を分析に使用したポリマー重量を割り返すことで重合体に結合した第3級アミノ基含有量 (mmol / kg) を求めた。

(11) アルコキシリル基含有量 (mmol / kg)

赤外吸収スペクトルにより、Si-C結合に起因する1160 cm<sup>-1</sup>の吸収量により求めた。

(12) コールドフロー C/F (mg / min)

3.51 b / in<sup>2</sup>の圧力で、50°Cの温度で重合体を1/4インチオリフィスに通して押し出すことにより測定した。定常状態にするために、10分間放置後、押し出し速度を測定し、値を毎分ミリグラム数 (mg / min) で表示した。値が小さいほど、貯蔵安定性が良好である。

## (13) 加硫ゴムの物性評価

(共) 重合ゴムを用い、表に示す配合処方に従って、250 c.c. ラボプラストミルで混練りしたのち、145°Cで所定時間、加硫を行った加硫ゴムを用いて下記(イ)～(二)の各種測定を行った。

(イ) 引張強度(300%モジュラス)：JIS K 6301に従って測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

(ロ)  $\tan \delta$  :  $\tan \delta$  (50°C) は、米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪1%、周波数10Hz、50°Cの条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、転がり抵抗(ヒステリシスロス)が小さく、良好である。

$\tan \delta$  (0°C) も、同機器を使用し、引張動歪0.1%、周波数10Hz、0°Cで測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

$\tan \delta$  (25°C) も、同機器を使用し、引張動歪0.5%、周波数1Hzおよび100Hz、25°Cの条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、減衰特性に優れ良好である。

(ハ) 動倍率：上記動的スペクトロメーターを使用して、25°Cにおける $E'$  (弾性率) を測定し、周波数1Hzでの $E'_{1Hz}$ に対する周波数100Hzでの $E'_{100Hz}$ の割合を算出した。動倍率が小さいほど(1に近いほど)、防振性能に優れ良好である。

また、低動倍率かつ高  $\tan \delta$  であると、減衰特性および防振性能のバランスに優れ防振ゴムとして好ましい。

(二) ランボーン摩耗指数：ランボーン型摩耗試験機を用い、スリップ率が 25 % の摩耗量で表し、また、測定温度は室温とした。指数が大きいほど、耐摩耗性は良好である。

(ホ) 練り加工性：混練り後のダンプゴムのまとまりおよび 5 光沢の外観を目視検査して、評価した。

#### 実施例 1

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,750 g、テトラヒドロフラン 41.3 g、スチレン 125 g、1,3-ブタジエン 365 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 20 °C に調整した後、n-ブチルリチウム (n-BuLi) 325 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、更に 5 分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1560 mg を加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、更に伸展油(富士興産(株)製、商品名「フッコール・アロマックス(AROMAX) #3」、V.G.C = 0.963) (以下「A-Oi1」ともいう) を 187.5 g (重合体溶液に含有されるゴム成分 100 部に対して 37.5 部となる) 添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P-1 とする。得られた共重合ゴム P-1 の組成および物性を表 3 に示す。

#### 実施例 2

実施例 1において、添加剤の種類および量を 1 - トリメチルシリル - 2,2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタシ 1. 120 mg に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、共重合ゴム P - 2 を得た。得られた共重合ゴム P - 2 の組成および物性を表 3 に示す。

#### 実施例 3

実施例 1において、重合開始末端に第 3 級アミノ基を導入する目的で開始剤を 2 級アミンとしてのピペリジンと n - ブチルリチウムに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、共重合ゴム P - 3 を得た。得られた共重合ゴム P - 3 の組成および物性を表 3 に示す。

#### 実施例 4

実施例 1において、伸展油を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、共重合ゴム P - 4 を得た。得られた共重合ゴム P - 4 の組成および物性を表 3 に示す。

#### 実施例 5 (連続法による合成)

窒素置換された内容積 1.6 リットルのオートクレーブ反応器に、モノマーとして 1,3 - ブタジエンを 25.0 g / 分、ステレンを 14.05 g / 分、溶媒としてシクロヘキサンを 237.1 g / 分、テトラヒドロフランを 3.0 g / 分、n - ブチルリチウムを 18.67 mg / 分連続的にチャージし、リアクターの温度は 75 °C でコントロールした。

1 基目の反応器から連続的に重合体溶液を 279.2 g / 分でデスチャージし、これに、N,N - ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシランを 90 mg / 分で添加し、2 基目の反応器に連続的に導入し反応を行った。2 基目の

反応器の出口にてジ－t e r t－ブチル－p－クレゾールをゴム 100 重量部に対して 0.7 重量部添加した。更に伸展油を 14.64 g／分（重合体溶液に含有されるゴム成分 100 部に対して 37.5 部となる）添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P－5 とする。得られた共重合ゴム P－5 の組成および物性を表 3 に示す。

#### 実施例 6（回分法による合成）

実施例 1において、重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 10 g を添加し、さらに 5 分間反応させたのち、N, N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1, 250 g を添加し、10 分間反応させたのち、さらに S i C 1<sub>4</sub>43. 1 g を添加し、15 分間反応させる以外は、実施例 1 と同様にして共重合ゴム P－6 を得た。

#### 実施例 7

実施例 6において、添加する伸展油を富士興産(株)製、商品名；フッコール F L E X # 1400N (V. G. C = 0. 901)（以下「N－O i 1」ともいう）に変更する以外は、実施例 6 と同様にして、共重合ゴム P－7 を得た。

#### 比較例 1～2、4～7

実施例 1において、重合体処方を表 2 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、共重合ゴム Q－1～Q－2、Q－4～Q－7 を得た。得られた共重合ゴムの組成および物性を表 4 に示す。

#### 比較例 3（連続法による合成）

実施例 5において、重合処方を表 2に示すものに変更したこ  
と以外は、実施例 5と同様にして、ゴム Q - 3を得た。得られ  
たゴムの組成および物性を表 4に示す。

#### 実施例 8～14

5 実施例 1～7で合成した共重合ゴム P - 1～P - 7を用い、  
各々、表 5に示す配合処方 Iにより調製した配合ゴムを加硫し  
て、物性評価を行った。その結果を表 6に示す。

#### 比較例 8～14

10 比較例 1～7で合成した（共）重合ゴム Q - 1～Q - 7を用  
い、各々、表 5に示す配合処方 Iにより調製した配合ゴムを加  
硫して、物性評価を行った。その結果を表 6に示す。

#### 実施例 15～21

15 実施例 1～7で合成した共重合ゴム P - 1～P - 7を用い、  
各々、表 5に示す配合処方 IIにより調製した配合ゴムを加硫し  
て、物性評価を行った。その結果を表 7に示す。

#### 比較例 15～21

20 比較例 1～7で合成した（共）重合ゴム Q - 1～Q - 7を用  
い、各々、表 5に示す配合処方 IIにより調製した配合ゴムを加  
硫して、物性評価を行った。その結果を表 7に示す。

#### 実施例 22～25

25 実施例 1, 2で合成した共重合ゴム P - 1, P - 2を用い、  
各々、表 5に示す配合処方 III（実施例 22, 23）、配合処方 IV  
(実施例 24, 25)により調製した配合ゴムを加硫して、物  
性評価を行った。その結果を表 8に示す。

#### 比較例 22～25

比較例 1, 4で合成した共重合ゴム Q - 1, Q - 4を用い、

各々、表 5 に示す配合処方III（比較例 22, 23）、配合処方IV（比較例 24, 25）により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 実施例 26

5 実施例 1 で合成した共重合ゴム P-1 を用い、表 5 に示す配合処方Vにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 比較例 26

10 比較例 1 で合成した共重合ゴム Q-1 を用い、表 5 に示す配合処方Vにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 実施例 27

15 実施例 4 で合成した共重合ゴム P-4 を用い、表 5 に示す配合処方VIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 9 に示す。

#### 比較例 27

比較例 2 で合成した共重合ゴム Q-2 を用い、表 5 に示す配合処方VIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 9 に示す。

20 表 6～11 の結果より、以下のことが分かる。

表 6～7 のカーボンブラック系配合での評価結果より、本発明の共役ジオレフイン共重合ゴムを用いた実施例 8～14 の場合、良好な加工性を有し、破壊強度を損なうことなく、ウェットスキッド特性（0℃における  $\tan \delta$ ）、低ヒステリシスロス性（50℃における  $\tan \delta$ ）、および耐摩耗性が同時に高水準にバランスされている。このことは、表 7～9 シリカ配合（実

施例 15～21)、表 8 のカーボンブラックとシリカを併用した配合 (実施例 22～25)、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラー (二重相フィラー) 配合 (実施例 26)、表 9 のシリカ低充填配合 (実施例 27) のいずれにおいても同様である。

一方、第 1 級アミノ基のみ有する共役ジオレフィン共重合ゴム Q-4 を用いた比較例 11, 16 の場合、特にシリカ配合での諸物性の改良効果が小さい。また、アルコキシシリル基のみ有する共役ジオレフィン共重合ゴム Q-5 を用いた比較例 12, 19 の場合、特にカーボンブラック配合での諸物性の改良効果が小さい。第 3 級アミノ基とアルコキシシリル基とを有する共役ジオレフィン共重合ゴム Q-6 を用いた比較例 13, 20 においても、本発明の共役ジオレフィン (共) 重合ゴムにおける諸物性の改良には及んでいない。

表 8 のカーボンブラックとシリカを併用しシランカップリング剤を減量した配合による評価結果 (実施例 24, 25 と比較例 24, 25 の比較) から、本発明の共役ジオレフィン (共) 重合ゴムが、加工性、破壊強度、耐摩耗性を損なうことなく、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性を改良していることが一層顕著に分かる。

また、表 1～表 9 から明らかなように、実施例 1～3、実施例 5 は N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシランで変性され、かつあらかじめ油展されたゴムであり、また、実施例 6～7 は N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン／四塩化ケイ素で変性され、かつあらかじめ油展されたゴムを、それぞれ、用いた例であり、本発明の目的とする物性が得られている。

これに対し、比較例 1，3 は、4 塩化ケイ素のみで変性された、かつあらかじめ油展されたゴムを用いた例であり、上記実施例に比べて、物性が劣ることが分かる。

### 実施例 28

5 窒素置換された、内容積 5 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 3, 000 g、1, 3-ブタジエン 550 g、テトラヒドロフラン 21.2 g を仕込んだ。

重合開始温度は 30 °C に調節した後、n-ブチルリチウム 3  
10 37 mg を添加し重合を行った。重合添加率が 100 % に達したところで N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1620 mg を加え、15 分間反応させた。重合体溶液に 2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールを添加し、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、11  
15 0 °C 热ロールで乾燥し、ゴム P-8を得た。このゴム P-8 の性質は表 10 のとおりであり、このゴムを用いて、表 5 の配合処方 II にしたがって、ゴム組成物を得た。結果を表 11 に示す。

### 実施例 29

実施例 28において、変性剤である N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1, 250  
20 g を加え、10 分間反応させたのち、さらに SnCl<sub>4</sub> を 66.1 mg 添加して 10 分間反応させる以外は、実施例 28 と同様にして表 10 に示すゴム P-9を得て、実施例 28 と同様にして表 11 に示すゴム組成物を得た。

### 比較例 28

25 ゴム P-8 の N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1, 620 mg を四塩化スズ 30

8 mgに変えた以外は、実施例28と同様にして、表10に示すゴムQ-8を得て、実施例28と同様にして表11に示すゴム組成物を得た。

### 実施例30

5 窒素置換された、内容積5リットルの反応容器に、シクロヘキサン3,000g、イソプレン550g、テトラヒドロフラン24gを仕込んだ。重合開始温度は30℃に調節した後、n-ブチルリチウム337mgを添加し重合を行った。

10 重合添加率が100%に達したところでN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1620mgを加え、10分間反応させた。

15 重合体溶液に2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールを添加し、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110℃熱ロールで乾燥し、ゴムP-10を得た。このゴムP-10の性質は表10のとおりであり、このゴムを用いて、表5の配合处方IIにしたがって、ゴム組成物を得た。結果を表11に示す。

### 比較例29

20 ゴムP-8のN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1,620mgを四塩化スズ308mgに変えた以外は、実施例28と同様にして、表10に示すゴムQ-9を得て、実施例28と同様にして表11に示すゴム組成物を得た。

表 1

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7
共重合ゴム	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5*6	P-6	P-7
重合処方	回分	回分	回分	回分	連続	回分	回分
溶媒； シロハキサン(g)	2,750	2,750	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750
ビニル含量調整剤； テトラヒドロワラン(g)	41.3	41.3	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3
重合モル比：スチレン(g) アタジエイ(g)	125 375	125 375	125 375	180 320	14.05 25.0	125 375	125 375
開始剤：n-BuLi*1(mg) ヒペリジン(mg)	325 0	325 0	325 256	215 0	18.67 0	325 0	325 0
添加剤:N-Si-1*2(mg) N-Si-2*3(mg) SiCl <sub>4</sub> (mg)	1,560 0 0	0 1,120 0	1,560 0 0	1,030 0 0	90 0 0	1250 0 43.1	1250 0 43.1
伸展油;A-oil(g)*4 N-oil(g)*5	187.5 0	187.5 0	187.5 0	0	14.64 0	187.5 0	187.5

\* 1) n-BuLi : n-ブチルリチウム

\* 2) N-Si-1 : N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン

\* 3) N-Si-2 : 1-トリメチルシリルシリル-2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロヘンタン

\* 4) A-Oil : 富士興産(株)製、フッコール・アロマックス(AROMAX) # 3

\* 5) N-Oil : 富士興産(株)製、商品名；フッコール・フレックス(FLEX) # 1400N

\* 6) 共重合ゴムP-5 : 連続法による1分当たりの添加量

表 2

比 較 例	1	2	3	4	5	6	7
(共) 重合ゴム	Q-1	Q-2	Q-3*3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
重合処方	回分	回分	連続	回分	回分	回分	回分
溶媒；シクロヘキサン(g)	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750	2,750	2,750
ビニル含量調整剤 テトラヒドロフラン(g)	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3	41.3	41.3
重合モノマー；スチレン(g)	125	180	14.05	125	125	125	125
アタジン(g)	375	320	0	375	375	375	375
開始剤；n-BuLi(mg)	325	215	18.67	325	325	325	325
ヒペリジン(mg)	0	0	0	0	0	256	0
添加剤；SiOR-1*1(mg)	0	0	0	0	1,270	1,270	0
SiCl <sub>4</sub> (mg)	172	114	10	0	0	0	172
NH <sub>2</sub> -1*2(mg)	0	0	0	1,205	0	0	0
伸展油；A-oil(g)	187.5	0	14.64	187.5	187.5	187.5	0
N-oil(g)	0	0	0	0	0	0	187.5

\* 1) SiOR-1；メチルトリフェノキシシリラン  
 \* 2) NH 2-1；N, N-ビス(トリメチルシリル)-3-クロロプロピルアミン  
 \* 3) (共) 重合ゴムQ-3：連続法による1分当たりの添加量

表 3

実施例	1	2	3	4	5	6	7
(共)重合ゴム	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
結合スチレン量(wt%)	25	25	25	36	37	25	25
ビニル含量(%)	55	55	54	42	43	55	55
ガラス転移温度(°C)	-32	-32	-33	-31	-31	-32	-36
重量平均分子量(万)	31	28	30	40	60	35	35
ムーニー粘度	42	36	40	80	39	44	41
第1級アミノ基含有量(mmol/kg)	6.3	5.7	5.9	3.7	3.0	5.9	5.9
第3級アミノ基含有量(mmol/kg)	—	—	6.3	—	—	—	—
アルコキシリ基含有量(mmol/kg)	6.0	10.3	5.6	3.6	2.8	5.8	5.9
分子量分布モード	1山	2山	1山	1山	1山	2山	2山
Mw/Mn	1.1	1.5	1.1	1.1	2.0	1.5	1.5

表4

比 較 例	1	2	3	4	5	6	7
(共)重合ゴム	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
結合スチレン量(wt%)	25	36	36	25	25	25	25
ビニル含量(mol%)	55	42	43	55	55	55	55
ビニルス転移温度(℃)	-32	-31	-31	-32	-32	-32	-36
ガラス平均分子量(万)	76	77	115	28	32	30	76
重量平均分子量(万)	45	40	80	28	46	44	40
ムーニー粘度	—	—	—	3.8	—	—	—
第1級アミノ基含有量(mmol/kg)	—	—	—	—	—	—	—
第3級アミノ基含有量(mmol/kg)	—	—	—	—	—	6.0	—
アルコキシリル基含有量(mmol/kg)	—	—	—	—	9.0	5.7	—
分子量分布モード	2山	2山	1山	1山	2山	2山	2山
Mw/Mn	1.6	1.6	2.2	1.1	1.4	1.5	1.6

表 5

配合处方 (p h r)	I	II	III	IV	V	VI
(共) 重合ゴム*1	100	70	100	100	70	80
伸展油 (A-011)*2	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	10
ブタジエンゴムBR01*3	0	30	0	0	30	0
天然ゴムRSS3号*4	0	0	0	0	0	20
カーボンブラックN339*5	70	0	40	40	0	0
シリカAQ*6	0	70	30	30	0	50
二重相フライラーCRX2002*7	0	0	0	0	70	0
ジンカッパー剤Si69*8	0	5.6	2.4	0.3	1.4	4.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤810NA*9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤NS*10	1.0	0	0	0	0	0
加硫促進剤CZ*11	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤D*12	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

\* 1 ; あらかじめ油展された（共）重合ゴムを使用する際には、該油展（共）重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

5 \* 2 ; あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展（共）重合ゴム中に含まれる伸展油量と混練り時に追加添加される伸展油量を合計した量を示す。

\* 3 ; J S R (株) 製 B R 0 1

\* 4 ; 天然ゴム R S S . 3 号

\* 5 ; 三菱化学 (株) 製 ダイヤブラック N 3 3 9

10 \* 6 ; 日本シリカ工業 (株) 製 ニプシル A Q

\* 7 ; キヤボット社製 C R X 2 0 0 2

\* 8 ; デグッサ社製 S i 6 9

\* 9 ; 大内新興化学工業 (株) 製 ノクラック 8 1 0 N A

\* 10 ; 大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー N S - F

15 \* 11 ; 大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー C Z

\* 12 ; 大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー D

表 6

		実 施 例						比 較 例							
		8	9	10	11	12	13	14	8	9	10	11	12	13	14
配合処方No.(表5)	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
(共)重合ゴムNo.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	
練り加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
引張強度(指数)*1	112	112	116	108	110	112	108	100	108	110	103	100	110	96	
$\tan\delta$ (0°C)(指数)*1	132	124	109	127	133	133	127	100	105	108	111	102	125	94	
$\tan\delta$ (50°C)(指数)*1	120	120	136	117	118	118	126	100	100	107	110	102	101	108	
耐摩耗性(指数)*1	109	109	110	104	108	108	109	100	108	110	94	100	97	101	

\* 1 ) 指数(index number); 比較例の値を100として算出した。

表 7

		実 施 例						比 較 例							
		15	16	17	18	19	20	21	15	16	17	18	19	20	21
配合処方No.(表5)	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
(共)重合ゴムNo.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-7
練り加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	100	101	102	100	102	102	100	100	105	107	98	100	108	47	47
$\tan\delta$ (0°C)(指数)	126	121	137	117	131	125	117	100	97	99	105	109	114	95	95
$\tan\delta$ (50°C)(指数)	130	128	130	123	128	128	135	100	100	101	100	115	112	107	107
耐摩耗性(指数)	113	115	107	124	128	111	112	100	106	115	105	116	100	102	102

表 8

	実施例					比較例				
	22	23	24	25	26	22	23	24	25	26
配合処方No.(表5) (共)重合ゴムNo.	III P-1	III P-2	IV P-1	IV P-2	V P-1	III Q-1	III Q-4	IV Q-1	IV Q-4	V Q-1
練り加工性	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	×	◎
引張強度(指数)	110	109	100	100	112	100	100	85	90	102
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	128	122	119	118	130	100	110	93	105	101
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	125	123	115	110	125	100	105	88	100	101
耐摩耗性(指数)	108	106	100	105	110	100	100	80	90	100

表 9

	実施例		比較例	
	27	27	27	27
配合処方No.(表5)	VI	VI	VI	VI
(共)重合ゴムNo.	P-4	P-4	Q-2	Q-2
練り加工性	◎	◎	◎	◎
引張強度(指数)	100	100	100	100
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	108	108	100	100
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	116	116	100	100
耐摩耗性(指数)	110	110	100	100

表 1 0

	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例
	28	29	28	30	29
(共) 重合ゴム	P-8	P-9	Q-8	P-10	Q-9
ビニル含量(モル%)	51	51	50	52	53
ガラス転移温度(℃)	-43	-43	-43	-35	-34
重量平均分子量(万)	27	26	27	26	27
ムーニー粘度	38	46	80	39	77
第1級アミノ基含有量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.1	0
第3級アミノ基含有量 (mmol/kg)	—	—	—	—	—
アルコキシリル基含有量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.0	0
分子量分布モード	1山	2山	2山	1山	2山
Mw/Mn	1.1	1.5	1.6	1.1	1.6

表 1 1

	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例
	28	29	28	30	29
配合処方No.(表5)	II	II	II	II	II
(共) 重合ゴムNo.	P-8	P-9	Q-8	P-10	Q-9
練り加工性	○	○	○	△	○
引張強度(指数)	115	116	100	103	95
tan δ(0℃)(指数)	130	128	100	180	140
tan δ(50℃)(指数)	115	114	100	105	86
耐摩耗性(指数)	108	107	100	132	88

## 実施例 3 1

- 窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、
- 5 シクロヘキサン2,750g、テトラヒドロフラン41.3g、  
スチレン125g、1,3-ブタジエン365g、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム(DBS-K)148mg(0.41mmol)を仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、n-ブチルリチウム325mg(5.07mmol)を
- 10 添加して重合を開始した。

重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、さらに 5 分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1, 560 mg を 5 加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した後、さらに伸展油 (A-Oi1) を 187.5 g (重合体溶液に含有されるゴム成分 100 部に対して 37.5 部となる) 添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C 10 に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P-11 とする。

### 実施例 3 2

末端変性剤を N,N-ビス(トリエトキシシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランを使用せずに、1-トリメチルシリル-2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン 1, 120 mg を添加する以外は、実施例 3 1 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P-12 とする。

### 実施例 3 3

末端変性剤として使用される N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランを 1, 248 mg 20 添加し 15 分間反応を行った後、さらに四塩化ケイ素 42.5 mg (0.25 mmol) を添加してさらに 15 分間反応を行う以外は、実施例 3 1 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P-13 とする。

### 実施例 3 4

ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム (DBS-K) を使用

せずに、カリウム t - ブトキシド<sup>†</sup> (t - BuOK) 45.6 m g を添加する以外は、実施例 3 3 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P - 1 4 とする。

### 実施例 3 5

5 ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム (DBS-K) 148 m g と同時に 2 - エチルヘキシリアルコール (2-EHOH) 26.4 m g (DBS-K の 0.5 倍モル) を添加する以外は、実施例 3 3 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P - 1 5 とする。

### 10 実施例 3 6

伸展油として A-Oi 1 を使用せず、N-Oi 1 を 187.5 g 添加する以外は、実施例 3 3 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P - 1 6 とする。

15 共重合ゴム P - 1 1 ~ P - 1 6 の重合処方を表 1 2 に、得られた共重合ゴム P - 1 1 ~ P - 1 6 の性質を表 1 3 に示す。

また、共重合ゴム P - 1 1 ~ P - 1 6 を用いて、表 1 4 に示す配合処方により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 1 5 ~ 1 8 に示す。

### 実施例 3 7

20 実施例 1 により得られた油展ゴム P - 1 の重合処方を表 1 2 に、得られた共重合ゴム P - 1 の性質を表 1 3 に示す。

また、共重合ゴム P - 1 を用いて、表 1 4 に示す配合処方により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 1 5 ~ 1 9 に示す。

### 25 比較例 3 0

末端変性剤と使用される N,N - ビス (トリメチルシリル) ア

ミノプロピルメチルジメトキシシランを添加することなく、四塩化ケイ素 171.6 mg (1.01 mmol) を添加し 15 分間反応を行う以外は、実施例 31 (共重合ゴム P-11) と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム Q-10 とする。

共重合ゴム Q-10 の重合処方を表 12 に、得られた共重合ゴム Q-10 の性質を表 13 に示す。

また、共重合ゴム Q-10 を用いて、表 14 に示す配合処方により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 15 ~ 19 に示す。

#### 比較例 31

伸展油として A-Oi1 を使用せず、N-Oi1 を 187.5 g 添加する以外は、比較例 30 と同一の方法で油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム Q-11 とする。

#### 実施例 38 ~ 39、比較例 32 ~ 33

表 12 に記載する重合処方により、実施例 31 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体溶液には伸展油を添加することなく、スチームストリッピング、熱ロール乾燥を行い、非油展ゴム P-17, P-18, Q-12, Q-13 を得た。

得られた共重合ゴムの性質を表 13 に示す。また、これらのゴムを用いて、表 14 に示す配合処方により調製した配合ゴムを加硫して物性評価を行った。その結果を表 18 に示す。

表 12 ~ 20 から明らかなように、本発明の共重合ゴムは、シリカを使用した配合、カーボンブラックを使用した配合、シリカとカーボンブラックを使用した配合のいずれにおいても、ウェットスキッド特性を損なうことなく、破壊特性、耐摩耗性、

低ヒステリシスロスが同上に改良されている。

これに対し、芳香族ビニル化合物の単連鎖、長連鎖が本発明の範囲外である共重合ゴム P - 1 A, Q - 1 2 を使用した比較例では、破壊特性、耐摩耗性が劣っている。

- 5 また、アミノ基含有アルコキシシラン化合物で変性を施していない共重合ゴム Q - 1 0, Q - 1 1, Q - 1 3 は、引張強度、ウェットスキッド性能、耐摩耗性、ヒステリシスロス特性のバランスが不充分である。

表 12

	実施例						比較例		実施例			比較例		
	31 P-11	32 P-12	33 P-13	34 P-14	35 P-15	36 P-16	30 Q-10	31 Q-11	35 P-17	36 P-18	32 Q-12	33 Q-13		
共重合ゴム 重合処方														
溶媒；シリカゲル(g)	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750
ビニール含量調整剤； テトラヒドロフラン(g)	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3
モノマー；スチレン(g) アタジン(g)	125 375													
重合開始剤；n-Bu-Li (mg)	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325
DBS-K*1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
t-BuOK*2	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148
2-EH0H*3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
添加剤；N-Si-3*4 (mg)	1560	0	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248	1248
SnCl <sub>4</sub>	0	1120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiCl <sub>4</sub>	0	0	0	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
伸展油；A-Oil(g) N-Oil(g)	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5

\* 1) DBS-K；ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム

\* 2) t-BuOK；カリウムt-ブロクトキシド

\* 3) 2-EH0H；2-エチルヘキシルアルコール

\* 4) N-Si-3：N,N-ビス(トリエトキシシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラ

ン  
\* 5) N-Si-2 : 1-トリメチルシリル-2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタ

表 1 3

	実施例						比較例			実施例			比較例		
	31 P-11	32 P-12	33 P-13	34 P-14	35 P-15	36 P-16	37 P-1	30 Q-10	31 Q-11	35 P-17	36 P-18	32 Q-12	33 Q-13		
<b>評価結果</b>															
結合スチレン量 (wt%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	36	35	36	35		
ビニル含量 (%)	55	56	56	55	55	56	56	55	55	42	42	43	43		
ST1 (%)	33	32	32	34	36	32	70	33	32	36	35	58	37		
ST>8 (%)	1	1	0	1	2	0	2	1	1	2	1	7	2		
重量平均分子量 $M_w$ (万)	31	30	35	35	34	35	32	46	43	40	41	39	67		
ガラス転移温度 (℃)	-37	-38	-37	-37	-36	-38	-32	-36	-37	-36	-35	-31	-34		
ムーニー粘度	42	42	44	44	44	41	44	45	43	80	80	82	81		
第1級アミ基含量 (mmol/kg)	6.3	6.1	5.4	5.5	5.6	5.4	6.1	0	0	3.5	3.5	3.4	0		
第3級アミ基含量 (mmol/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	-		
SiOR基含量 (mmol/kg)	6	5.9	5.2	5.2	5.3	5.3	5.8	0	0	3.3	3.2	3.2	0		

表 1 4

配合処方 ( p h r )	I	II	III	IV	VI
共重合ゴム*1	100	70	100	100	80
伸展油 (A-011)*2	37.5	37.5	37.5	37.5	10
ブタジエンゴムBR01	0	30	0	0	0
天然ゴムRSS3号	0	0	0	0	20
カーボンブラックN339	70	0	40	40	0
シリカAQ	0	70	30	30	50
シランカップ <sup>®</sup> リング <sup>®</sup> 剤Si69	0	5.6	2.4	0.3	4.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤810NA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤NS	1.0	0	0	0	0
加硫促進剤CZ	0	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤D	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

\* 1 ; あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

\* 2 ; あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴム中に含まれる伸展油量と混練り時に追加添加される伸展油量を合計した量を示す。

表 15

		実施例						比較例		
		31	32	33	34	35	36	37	30	31
共重合ゴム	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-1	Q-10	Q-11	
配合処方	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
引張強度(指数)	112	110	110	111	112	108	96	100	95	
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	125	122	123	121	122	115	110	100	95	
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	120	116	118	117	118	128	125	100	105	
耐磨耗性(指数)	110	107	109	109	112	110	93	100	101	

表 16

		実施例						比較例		
		31	32	33	34	35	36	37	30	31
共重合ゴム	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-1	Q-10	Q-11	
配合処方	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
引張強度(指数)	115	112	112	113	114	110	96	100	93	
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	122	120	122	120	123	113	109	100	95	
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	125	122	124	123	125	132	130	100	107	
耐磨耗性(指数)	115	112	115	115	119	115	94	100	101	

表 17

	実施例			比較例			実施例		比較例	
	33	34	36	37	30	31	35	37	30	30
共重合ゴム	P-13	P-14	P-16	P-1	Q-10	Q-11	P-13	P-1	Q-10	Q-10
配合処方	III	III	III	III	III	III	IV	IV	IV	IV
引張強度（指数）	111	112	108	95	100	94	105	94	91	91
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$ （指数）	123	121	114	109	100	95	117	103	96	96
$\tan \delta (50^\circ\text{C})$ （指数）	121	121	130	127	100	106	117	122	94	94
耐磨耗性（指数）	112	112	113	93	100	101	107	86	92	92

表 18

	実施例			比較例		
	38	39	32	33	33	33
共重合ゴム	P-17	P-18	Q-12	Q-13	Q-13	Q-13
配合処方	VI	VI	VI	VI	VI	VI
引張強度（指数）	118	121	95	100	100	100
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$ （指数）	120	123	110	100	100	100
$\tan \delta (50^\circ\text{C})$ （指数）	133	138	125	100	100	100
耐磨耗性（指数）	118	120	91	100	100	100

#### 実施例 4 0

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 500 g、テトラヒドロフラン 25 g、スチレン 100 g、1, 3-ブタジエン 390 g、ジビニルベンゼン 0.125 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10 °C に調整した後、n-ブチルリチウム 375 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、さらに 5 分重合させた後、N, N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン 1570 mg を加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴムを得た。この共重合ゴムを共重合ゴム P-19 とする。得られた共重合ゴム P-19 の組成および物性を表 21 に示す。

共重合ゴム P-19 を用いて、表 23 に示す配合処方 I により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 24 に実施例 47 として示す。

#### 実施例 4 0

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 500 g、テトラヒドロフラン 25 g、スチレン 100 g、1, 3-ブタジエン 390 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10 °C に調整した後、n-ブチルリチウム 375 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施

し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、さらに 5 分重合させた後、四塩化スズ 100 mg を加えて 5 分間反応を行い、続けて N, N-ビス (トリメチルシリル) 5 アミノプロピルメチルジエトキシシラン 1, 020 mg を加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴム P-20 を得た。得られた共重合ゴム P-20 の組成および物性を表 2-1 に示す。

共重合ゴム P-20 を用いて、表 2-3 に示す配合処方 I により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2-4 に実施例 4-8 として示す。

#### 実施例 4-2

15 実施例 4-0において、添加剤を四塩化スズと N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシランに変更したこと以外は、実施例 4-0 と同様にして、共重合ゴム P-21 を得た。得られた共重合ゴム P-21 の組成および物性を表 2-1 に示す。共重合ゴム P-21 を用いて、表 2-3 に示す配合処方 I により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2-4 に実施例 4-9 として示す。

#### 実施例 4-3

実施例 4-0において、添加剤を N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルトリエトキシシランに変更したこと以外 25 は、実施例 4-0 と同様にして、共重合ゴム P-22 を得た。得られた共重合ゴム P-22 の組成および物性を表 2-1 に示す。

共重合ゴム P - 2 2 を用いて、表 2 3 に示す配合処方 I により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2 4 に実施例 5 0 として示す。

#### 実施例 4 4 (連続法)

窒素置換された内容積 1 6 リットルのオートクレーブ反応器に、モノマーとして 1, 3-ブタジエンを 25.0 g / 分、スチレンを 14.05 g / 分、溶媒としてシクロヘキサンを 237.1 g / 分、テトラヒドロフランを 3.0 g / 分、n-ブチルリチウムを 18.67 mg / 分連続的にチャージし、リアクターの温度は 75 °C でコントロールした。

1 基目の反応器から連続的に重合体溶液を 279.2 g / 分でデスチャージし、これに、四塩化珪素を 2.0 mg / 分で添加しラインミキシングした後、続けて N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシランを 90 mg / 分で添加し、2 基目の反応器に連続的に導入し反応を行った。

2 基目の反応器の出口にてジ- t -ブチル- p -クレゾールをゴム 100 重量部に対して 0.7 重量部添加した。さらに伸展油 (A-O i 1) を 14.64 g / 分 (重合体溶液に含有されるゴム成分 100 部に対して 37.5 部となる) 添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、油展ゴムを得た。この油展ゴムを共重合ゴム P - 2 3 とする。得られた共重合ゴム P - 2 3 の組成および物性を表 2 1 に示す。

共重合ゴム P - 2 3 を用いて、表 2 3 に示す配合処方 II により調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2 4 に実施例 5 2 として示す。

### 比較例 3 4、比較例 3 5 および実施例 4 5

実施例 4 0において、ジビニルベンゼンは添加せず、添加剤を表 2 0に示すものに変更したこと以外は、実施例 4 0と同様にして、共重合ゴム Q - 1 4 ~ Q - 1 5、P - 2 4を得た。

5 得られた共重合ゴム Q - 1 4 ~ Q - 1 5、P - 2 4の組成および物性を表 2 2に示す。

10 共重合ゴム Q - 1 4 ~ Q - 1 5、P - 2 4を用いて、表 2 3に示す配合処方 Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2 4に比較例 3 7 ~ 比較例 3 8および実施例 5 1として示す。

### 比較例 3 6、実施例 4 6（連続法）

15 実施例 4 4において、添加剤を表 2 0に示すものに変更したこと以外は、実施例 4 4と同様にして、共重合ゴム Q - 1 6、P - 2 5を得た。得られた共重合ゴム Q - 1 6、P - 2 5の組成および物性を表 2 2に示す。

20 共重合ゴム Q - 1 6、P - 2 5を用いて、表 2 3に示す配合処方 IIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 2 4に比較例 3 9、実施例 5 3として示す。

表 2 1、表 2 2、表 2 4および表 2 5の結果より、以下のこ  
25 とが分かる。

表 2 1、表 2 2のゴムの組成および物性から、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを用いた実施例 4 0 ~ 実施例 4 2は、実施例 4 5に比べコールドフローが大幅に改良されていることが分かる。また、表 2 4のシリカ配合での評価結果より、  
25 コールドフローの改良された本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを用いた実施例 4 7 ~ 実施例 5 0は、加工性を損なう

ことなく、良好な破壊強度を有し、ウェットスキッド特性（0℃における $\tan \delta$ ）、低ヒステリシスロス性（50℃における $\tan \delta$ ）、および耐摩耗性が同時に高水準にバランスされている。このことは、表21、表22の連続法により得られた（共）重合ゴム（実施例44、比較例36、実施例46）のコールドフロー、表25のカーボンブラック配合（実施例52、比較例39、実施例53）での評価結果においても同様である。

特に、2官能性以上のモノマーと2官能性以上のカップリング剤を併用した本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴム（実施例42）を用いた実施例49は、コールドフローと加硫ゴム物性が高度にバランスされていることが一層顯著に分かる。

表19

実施例	40	41	42	43	44
共重合ゴム	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23*4
重合処方	回分	回分	回分	回分	連続
溶媒；シクロヘキサン(g)	2500	2500	2500	2500	237.1
ビニル含量調整剤； テトラヒドロフラン(g)	25	25	25	25	3.0
重合モノマー；スチレン(g)	100	100	100	100	14.05
アタシエン(g)	400	400	400	400	25.0
ジビニルベンゼン(g)	0.125	0	0.05	0.025	0
開始剤n-BuLi(mg)	375	375	375	375	18.67
添加剤；SnCl4(mg)	0	100	60	0	0
SiCl4(mg)	0	0	0	0	2.0
N-Si-1(mg)*1	0	0	0	0	77
N-Si-4(mg)*2	1570	1020	1255	0	0
N-Si-5(mg)*3	0	0	0	680	0
伸展油(A-011)(g)	0	0	0	0	14.64

\*1) N-Si-1 : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ  
プロピルメチルジメトキシシラン

\*2) N-Si-4 : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ  
プロピルメチルジエトキシシラン

\*3) N-Si-5 : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ  
プロピルトリエトキシシラン

5 \*4) 共重合ゴムP-23: 連続法による1分当たりの添加量

表 2 0

	比較例		実施例		実施例
	34	35	45	36	
共重合ゴム	Q-14	Q-15	P-24	Q-16*1	P-25*1
重合処方	回分	回分	回分	連続	連続
溶媒; シクロヘキサン(g)	2500	2500	2500	237.1	237.1
ビニル含量調整剤; テトラヒドロフラン(g)	25	25	25	3.0	3.0
重合モノマー; スチレン(g)	100	100	100	14.05	14.05
ブタジエン(g)	400	400	400	25.0	25.0
ジビニルベンゼン(g)	0	0	0	0	0
開始剤;n-BuLi(mg)	375	375	375	18.67	18.67
添加剤;SnCl <sub>4</sub> (mg)	300	0	0	0	0
SiCl <sub>4</sub> (mg)	0	200	0	10	0
N-Si-1(mg)	0	0	0	0	90
N-Si-4(mg)	0	0	1570	0	0
N-Si-5(mg)	0	0	0	0	0
伸展油(A-011)量(g)	0	0	0	14.64	14.64

\*1) 共重合ゴムQ-16またはP-25: 連続法による1分  
当たりの添加量

表 2 1

実施例	40	41	42	43	44
共重合ゴム	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23
共重合ゴムの性質					
結合スチレン量(wt%)	20	20	21	20	36
ビニル含量(モル%)	56	55	55	54	43
ガラス転移温度(℃)	-36	-36	-35	-36	-31
重量平均分子量(万)	30	38	43	33	73
カップリング率(%)	26	35	40	55	15
ムーニー粘度	35	42	41	45	48
第1級アミノ基含有量(mmol/kg)	7.4	4.5	5.9	3.9	2.8
アルコキシリル基含有量(mmol/kg)	6.9	4.2	5.7	6.2	2.7
コールドフロー(mg/min)	2.0	0.9	0.6	1.5	0.7

表 2 2

	比較例		実施例	比較例	実施例
	34	35	45	36	46
共重合ゴム	Q-14	Q-15	P-24	Q-16	P-25
共重合ゴムの性質					
結合スチレン量(wt%)	20	20	20	36	37
ビニル含量(モル%)	55	56	55	43	43
ガラス転移温度(℃)	-36	-36	-36	-31	-31
重量平均分子量(万)	64	60	22	115	60
カップリング率(%)	75	70	2	45	0
ムーニー粘度	74	71	24	80	39
第1級アミノ基含有量(mmol/kg)	—	—	7.7	—	3.0
アルコキシリル基含有量(mmol/kg)	—	—	7.3	—	2.8
コールドフロー(mg/min)	0.1	0.1	9.2	0.1	3.6

表 2 3

配合処方 (p h r)	VI	I
共重合ゴム*1	80	100
伸展油(A-011)*2	10	37.5
天然ゴムRSS3号*3	20	0
カーボンブラックN339	0	70
シリカAQ	50	0
シンカッフリング剤Si69	4.0	0
ステアリン酸	2.0	2.0
老化防止剤810NA	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0
加硫促進剤NS	0	1.0
加硫促進剤CZ	1.5	0
加硫促進剤D	1.0	0.5
イオウ	1.5	1.5

\* 1) あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

5 \* 2) あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴム中に含まれる伸展油量と混練り時に追加添加される伸展油量を合計した量を示す。

\* 3) 天然ゴム RSS 3号

表 2 4

	実施例				比較例		実施例
	47	48	49	50	37	38	
配合処方No.(表5)	I	I	I	I	I	I	I
共重合ゴムNo.	P-18	P-19	P-20	P-21	Q-14	Q-15	P-24
練り加工性	○	◎	◎	○	◎	○	◎
引張強度(指数)	123	107	117	113	100	120	112
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$ (指数)	110	105	156	138	100	92	110
$\tan \delta (50^\circ\text{C})$ (指数)	121	115	123	135	100	93	126
耐摩耗性(指数)	110	108	116	119	100	103	110

表 2 5

	実施例	比較例	実施例
	52	39	53
配合処方No.(表5)	II	II	II
共重合ゴムNo.	P-22	Q-16	P-25
練り加工性	◎	◎	◎
引張強度(指数)	110	100	100
$\tan \delta$ (0°C) (指数)	126	100	123
$\tan \delta$ (50°C) (指数)	108	100	110
耐摩耗性(指数)	113	100	98

## 実施例 5 4

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 500 g、テトラヒドロフラン 25 g、スチレン 100 g、1, 3-ブタジエン 400 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10 °C に調整した後、n-ブチルリチウム 325 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点からさらに 3 分重合させた後、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン 740 mg を加えて 15 分間反応を行い、重合体溶液を得た。

得られた重合体溶液に、添加剤としてオルトギ酸トリエチルを 3, 010 mg 添加した後、さらに 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110 °C に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴム P-26 を得た。得られた共重合ゴムのムーニー粘度、および共重合ゴムを用いて加熱促進評価を行った結果を表 2 6 に示す。

### 実施例 5 5

実施例 5 4において、重合体溶液に、添加剤としてオルトギ酸トリ n-プロピルを 3, 860 mg 添加したこと以外は、実施例 5 4と同様にして、共重合ゴム P-27 を得た。得られた 5 共重合ゴムの評価結果を表 2 6 に示す。

### 実施例 5 6

実施例 5 4において、重合体溶液に、添加剤としてビス(2-エトキシエチル)エーテルを 3, 290 mg 添加したこと以外は、実施例 5 4と同様にして、重合ゴム P-28 を得た。得られた 10 共重合ゴムの評価結果を表 2 6 に示す。

### 実施例 5 7

実施例 5 4において、重合体溶液に、添加剤を添加しないこと以外は、実施例 5 4と同様にして、共重合ゴム P-29 を得た。得られた共重合ゴムの評価結果を表 2 6 に示す。

### 実施例 5 8

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 500 g、テトラヒドロフラン 25 g、スチレン 100 g、1, 3-ブタジエン 400 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10 °C に調整した後、n-ブチルリチウム 20 325 mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85 °C に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点から、さらに 3 分間重合させた後、メチルトリエトキシシラン 360 mg を加えて 15 分間反応を行い、重合体溶液を得た。

得られた重合体溶液に、添加剤として 1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパンを 4, 470 mg 添加した後、さらに 2,

6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾールを添加した。

次いで、スチームストリッピングにより脱溶剤を行い、110°Cに調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共重合ゴムP-30を得た。得られた共重合ゴムの評価結果を表27に示す。

5 実施例59

実施例58において、重合体溶液に、添加剤としてオルトギ酸トリエチルを3,010mg添加したこと以外は、実施例58と同様にして、共重合ゴムP-31を得た。得られた共重合ゴムの評価結果を表27に示す。

10 実施例60

実施例58において、重合体溶液に、添加剤としてジエトキシメタンを2,110mg添加したこと以外は、実施例58と同様にして、共重合ゴムP-32を得た。得られた共重合ゴムの評価結果を表27に示す。

15 比較例40

実施例58において、重合体溶液に、添加剤を添加しないこと以外は、実施例58と同様にして、共重合ゴムQ-17を得た。得られた共重合ゴムの評価結果を表27に示す。

表26, 27の結果より、以下のことが分かる。

20 本発明の製造方法による実施例54～59の場合、乾燥後のムーニー粘度は低く、加熱促進後のムーニー粘度変化も非常に小さいことが分かる。

表 2 6

実施例	54	55	56	57
共重合ゴム	P-26	P-27	P-28	P-29
配合処方				
溶媒; シクロヘキサン (g)	2,500	2,500	2,500	2,500
ビニル含量調整剤; テトラヒドロフラン (g)	25	25	25	25
重合モノマー; スチレン (g) ブタジエン (g)	100 400	100 400	100 400	100 400
開始剤; n-ブチルリチウム (mg)	325	325	325	325
アルコキシラン系化合物; N-Si-5*1 (mg)	740	740	740	740
添加剤; TE0F (mg) *2 TP0F (mg) *3 BEEE (mg) *4	3,010 0 0	0 3,860 0	0 0 3,290	0 0 0
評価結果				
乾燥後のムーニー粘度	39	40	46	52
加熱促進評価 (ムニ-粘度); 1日後 2日後	40 41	43 45	77 89	87 88

\* 1 ) N - S i - 5 : N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルトリエトキシシラン

\* 2 ) TE0F : オルトギ酸トリエチル

5 \* 3 ) TP0F : オルトギ酸トリn-プロピル

\* 4 ) BEEE : ビス (2-エトキシエチル) エーテル

表 27

	実施例			比較例
	58	59	60	40
共重合ゴム	P-30	P-31	P-32	Q-17
配合処方				
溶媒：シクロヘキサン (g)	2,500	2,500	2,500	2,500
ビニル含量調整剤：テトラヒドロフラン(g)	25	25	25	25
重合モノマー：スチレン (g)	100	100	100	100
ブタジエン (g)	400	400	400	400
開始剤：n-ブチルリチウム(mg)	325	325	325	325
アルコキシラン系化合物；メチルトリエトキシラン(mg)	360	360	360	360
添加剤；TEP (mg) *1	4,470	0	0	0
TEOF (mg) *2	0	3,010	0	0
DEM (mg) *3	0	0	2,110	0
評価結果				
乾燥後のムーニー粘度	36	37	37	47
加熱促進評価(ムーニー粘度)；1日後	38	38	41	66
2日後	39	39	44	73

\* 1) TEP : 1, 1, 3, 3-テトラエトキシプロパン

\* 2) TEOf : オルトギ酸トリエチル

\* 3) DEM: ジエトキシメタン

### 5 実施例 6.1 (複合体 A - 1 の調製、およびその評価)

実施例 1 で得られた共重合ゴム P-1 を 100 g (共重合体 : 72.7 g、伸展油 : 27.3 g)、およびシリカ AQ (日本シリカ工業(株)製、「ニプシル AQ」) 72.7 g をラボプラスミルで混練りし、複合体 A-1 を調製した。

表 28 に示す配合処方VIIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表 30 に示す。

## 実施例 6.2 (配合ゴムの調製とその評価)

表28に示す配合処方IIにより調製した配合ゴムを加硫して、

物性評価を行った。その結果を表30に示す。

比較例41（組成物B-1の作製、およびその評価）

比較例7において調製した共重合ゴムQ-7を、実施例61と同様にして、組成物B-1を調製した。

5 組成物B-1を用いて、表28に示す配合処方VIIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表30に示す。

実施例63（複合体A-2の調製、およびその評価）

10 共重合ゴムP-1を100g、カーボンブラック（三菱化学  
（株）製、「ダイヤブラックN339」）72.7gをラボプラス  
トミルで混練りし、複合体A-2を調製した。表28に示す配  
合処方VIIIにより調製した配合ゴムを加硫して、物性評価を行  
った。その結果を表30に示す。

比較例42（組成物B-2の作製、およびその評価）

15 比較例7で得られた共重合ゴムQ-7を用い、実施例63と  
同様にして、組成物B-2を調製した。組成物B-2を用いて、  
表28に示す配合処方Iにより調製した配合ゴムを加硫して、物  
性評価を行った。その結果を表30に示す。

実施例64（複合体A-3の調製、およびその評価）

20 親油性スメクタイト（copeケミカル社製、商品名「ルーセ  
ンタイトSAN」）を用いて10質量%のトルエン分散液を調製  
した。この無機化合物分散液500g（無機化合物分：50g）  
と、ジエン系ゴム溶液（共重合ゴムP-1の脱溶剤前品）69  
6g（共重合体含有量：100g、伸展油含有量：37.5g）  
25 とを混合・攪拌した後、2Lの水に投入した。スチームストリ  
ッピングにより脱溶剤し、熱風乾燥機にて乾燥させ、複合体A

－ 3 を得た。

この複合体 A－3 を電気炉において 640℃で 8 時間加熱し、灰化させたところ、灰分は 33 質量% であった。この灰分から算出される層状無機化合物（ルーセンタイト SAN）は、ゴム 5 100 部に対して 50 部であり、ゴム系高分子化合物と脱溶剤することによりゴム組成物中に取り込まれた層状無機化合物の割合は 100 % であった。

得られた複合体 A－3 を表 29 に示す配合処方 IX で、バンバリーミキサー ((株) 神戸製鋼所製) を用い混練した。その後、10 混練物を冷却し、これにさらに加硫剤を 10 インチロールを用いて配合し、シート用金型 15 × 15 × 0.2 cm を用いシートを成形し、次いで、160℃で 20 分間プレス加硫し、JIS に準拠した加硫ゴムシートを作成し、各種評価に供した。結果を表 32 に示す。

#### 15 実施例 6 5

親油性スマクタイトを共重合ゴム P－1 と表 29 に示す配合処方 X で混練りし、実施例 6 4 と同様に加硫ゴムシートを作製し評価した。結果を表 32 に示す。

#### 比較例 4 3 (組成物 B－3 の調製、およびその評価)

20 共重合ゴム溶液 P－1 (脱溶剤前品) の代わりに共重合ゴム Q－7 (脱溶剤前品) を使用した以外は実施例 6 4 と同様に行った (組成物 B－3)。この組成物 B－3 を用い、表 29 に示す配合処方 X で混練りし、実施例 6 4 と同様にして加硫ゴムシートを作製し評価した。結果を表 32 に示す。

25 本発明のゴム・無機化合物複合体は、これを用いたゴム組成物が、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムと

したときに、低ヒステリシスロス性（50℃における $\tan\delta$ ）に優れ、破壊強度が良好である（実施例61と実施例62、比較例41の比較、および、実施例63と比較例42の比較）。したがって、本発明のゴム・無機化合物複合体は、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料に有用である。

一方、防振ゴムにおいては、低動倍率かつ高 $\tan\delta$ （25℃）であることが好ましいが、一般的に二律背反の関係にある。実施例64は実施例65、比較例43に比べ、動倍率および $\tan\delta$ （25℃）のバランスに優れることが分かる。したがって、本発明のゴム・無機化合物複合体は、これより得られる加硫ゴムが防振材に有用であることが分かる。

表28

配合処方 (p h r)	VII	II	VIII	I
複合体				
共重合ゴム*1	70		70	
伸展油(A-0i1)	26.3		26.3	
シリカAQ	70		0	
カーボンブラックN339	0		70	
共重合ゴム*1	0	70	30	100
ブタジエンゴムBR01	30	30	0	0
伸展油(A-0i1)	11.2	37.5	11.2	37.5
シリカAQ	0	70	0	0
カーボンブラックN339	0	0	0	70
シンカップリンク剤Si69	5.6	5.6	0	0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤810NA	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤NS	0	0	1.0	1.0
加硫促進剤CZ	1.5	1.5	0	0
加硫促進剤D	1.0	1.0	0.5	0.5
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5

\*1) あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

表 2 9

配合処方 (p h r)	IX	X
複合体		
共重合ゴム*1	100	
伸展油(A-0i1)	37.5	
層状フィラー*2	50	
共重合ゴム*1	0	100
伸展油(A-0i1)	0	37.5
層状フィラー*2	0	50
ステアリン酸	2.0	2.0
老化防止剤810NA	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0
加硫促進剤NS	1.0	1.0
加硫促進剤D	0.5	0.5
イオウ	1.5	1.5

\* 1) あらかじめ油展された共重合ゴムを使用する際には、該油展共重合ゴムから伸展油成分を除いたゴム部分のみの量を示す。

5 \* 2) コープケミカル社製 商品名「ルーセンタイトS A N」

表 3 0

	実施例		比較例
	61	62	41
配合処方No.(表28)	VII	II	VII
複合体(ゴム) No.	A-1	P-1	B-1
練り加工性	◎	○	◎
引張強度(指数)	117	110	100
$\tan \delta (0^\circ\text{C})$ (指数)	127	128	100
$\tan \delta (50^\circ\text{C})$ (指数)	128	118	100
耐摩耗性(指数)	112	107	100

表 3 1

	実施例	比較例
	63	42
配合処方No.(表28)	VIII	I
複合体(ゴム)No.	A-2	B-2
練り加工性	◎◎	◎
引張強度(指数)	102	100
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	128	100
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	132	100
耐摩耗性(指数)	115	100

表 3 2

	実施例		比較例
	64	65	43
配合処方No.(表29)	IX	X	IX
複合体(ゴム)	A-3	P-1	B-3
練り加工性	◎	○	◎
引張強度(指数)	180	93	100
1Hz(25°C); $\tan \delta$ (指数) E' (MPa)	121 9.3	92 8.3	100 7.8
100Hz(25°C); $\tan \delta$ (指数) E' (MPa)	158 14.5	106 12.9	100 13.2
動倍率( $E'_{100Hz}/E'_{1Hz}$ )	1.56	1.55	1.69

## 5 産業上の利用可能性

本発明により、配合する充填剤の種類および組合せによらず、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性、破壊強度のバランスに優れた、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料として有用な共役ジオレフイン系共重合ゴムおよびその製造方法、ゴム組成物、タイヤを

提供することができる。

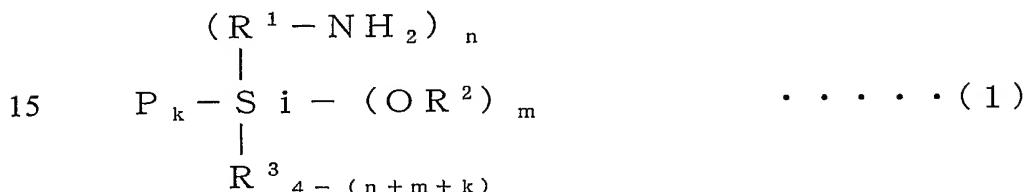
また、本発明によれば、さらに、コールドフローが改良され各種特性のバランスに優れた共役ジオレフィン(共)重合ゴム、およびその製造方法などを提供することができる。

5 また、本発明によれば、(共)重合体鎖に結合したアルコキシリル基を有する共役ジオレフィン(共)重合ゴムのムーニー粘度を安定的に製造することができ、その後のムーニー粘度の経時変化も抑制された共役ジオレフィン(共)重合ゴムを提供することができる。

10 さらに、本発明のゴム・無機化合物複合体は、第1級アミノ基とアルコキシリル基を併せ持つ(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムを用いているため、このゴム成分に(II)無機化合物を大量、かつ均一にブレンドした複合体であり、これを用いたゴム組成物は、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加  
15 硫ゴムとしたときに、低ヒステリシスロス性に優れ、破壊強度が良好であり、さらに低動倍率かつ高  $\tan \delta$  であるので、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料のほか、防振材としても有用である。

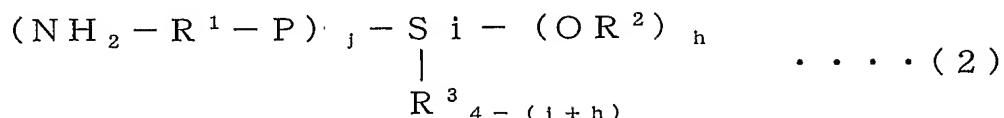
## 請求の範囲

1. 共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の（共）重合ゴムであって、（共）重合体鎖に結合した第1級アミノ基およびアルコキシシリル基を有することを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
- 5 2. 第1級アミノ基の含有量が0.5～200mmol/kg・（共）重合ゴムポリマーであり、そしてアルコキシシリル基の含有量が0.5～200mmol/kg・（共）重合ゴムポリマーである請求の範囲第1項に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。
- 10 3. 下記式（1）



ここで、Pは共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物との（共）重合体鎖であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～12のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は各々独立に炭素数1～20のアルキル基、アリル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数であり、そしてkは1～2の整数である、ただし n+m+k は 3～4 の整数である、

25 または下記式（2）



ここで、P、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の定義は上記式（1）に同

じであり、 $j$  は 1 ~ 3 の整数であり、そして  $h$  は 1 ~ 3 の整数である、ただし  $j + h$  は 2 ~ 4 の整数である、

で表される請求の範囲第 1 または 2 項に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

5. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 0 重量% 以上 5 重量% 未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 9 5 重量% を超えて 1 0 0 重量% 以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 0 重量% 以上 2 5 重量% 未満であり、  
10 そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 1 0 モル% 以上である請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

5. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 5 重量% 以上 3 0 重量% 未満であり、  
15 共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの 7 0 重量% を超えて 9 5 重量% 以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの 0 重量% 以上 2 5 重量% 未満であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 5 0 モル% 以上である請求の範囲第 1 ~ 3 項の  
20 いずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

6. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 3 0 ~ 5 0 重量% であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が共重合ゴムの 5 0 ~ 7 0 重量% であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合ゴムの 0 ~ 2 0 重量% であり、そして、(2) ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 1 5 ~ 5 0 モル% である請求の範囲第 1 ~ 3 項のい

いずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

7. (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合ゴムの 5 重量%以上 60 重量%以下であり、

5 (3) 芳香族ビニル化合物の重合単位が 1 個の芳香族ビニル化合物単連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の 40 重量%未満であり、かつ

10 (4) 芳香族ビニル化合物単位が 8 個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が全結合芳香族ビニル化合物の 10 重量%以下、である請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン共重合ゴム。

8. 重量平均分子量が 15 万 ~ 200 万である請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

9. GPC で測定される分子量分布がポリモーダル型である請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

10. GPC で測定される分子量分布がモノモーダル型で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比  $M_w/M_n$  が 1.3 ~ 4.0 である請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

20 11. (共)重合体鎖中に 2 官能性以上のモノマーが共重合されているか、および／または、2 官能性以上のカップリング剤で(共)重合体鎖の少なくとも一部がカップリングされている請求の範囲第 1 ~ 10 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

25 12. 2 官能性以上のモノマーの重合単位の含有量が(共)重合ゴムの 0.001 ~ 5 重量%である請求の範囲第 10 項記載

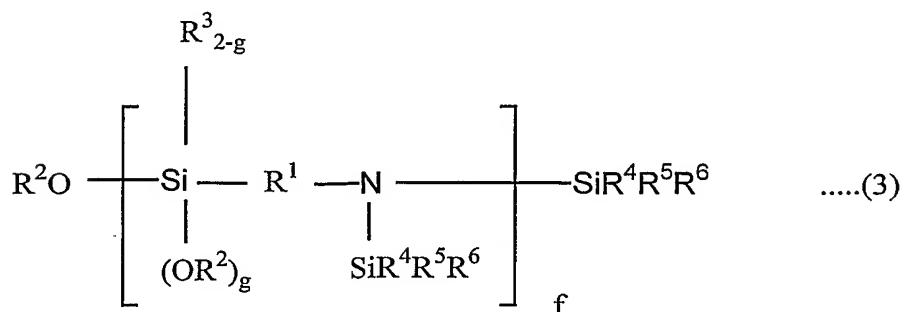
の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

13. 2官能性以上のカップリング剤がスズ化合物である請求の範囲第11または12項記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

5 14. 同一炭素原子に2個以上のアルコキシリル基を有する化合物に由来する化合物残基を含む、請求の範囲第1～13項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

15. 共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンおよび芳香族ビニル化合物から得られる共役ジオレフィン（共）重合ゴムで  
10 あって、該（共）重合ゴム中には、（共）重合体鎖に結合したアルコキシリル基、および同一炭素原子に2個以上のアルコキシリル基を有する化合物に由来する化合物残基を含む、共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

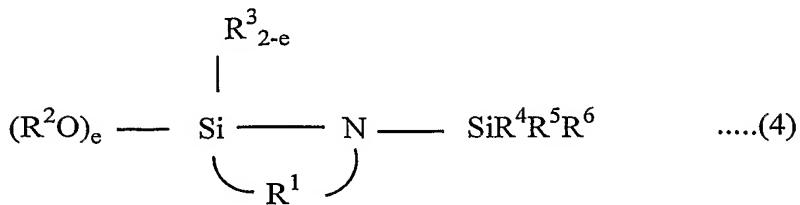
16. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を  
15 開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式（3）



ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の定義は上記式（1）に同じで  
20 あり、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互

いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にになって環を形成してもよく、gは1～2の整数であり、そしてfは1～10の整数である。

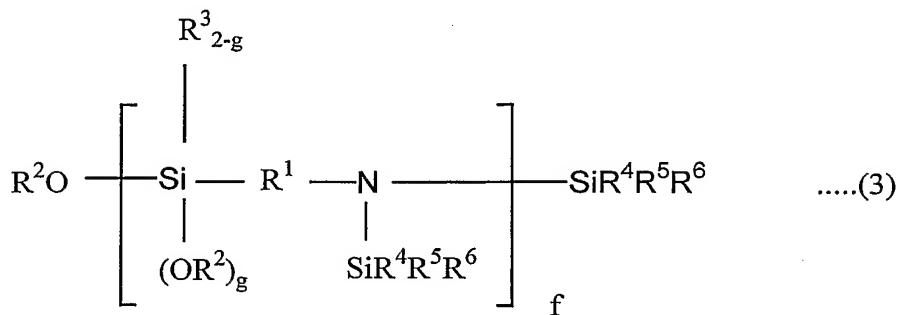
または下記式(4)



ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の定義は上記式(1)と同じであり、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>の定義は上記式(3)と同じであり、そしてeは1～2の整数である。  
で表される少なくとも1つのアミノ基含有アルコキシラン化合物を反応させ、かかる後加水分解する請求の範囲第1～6および8～14項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法。

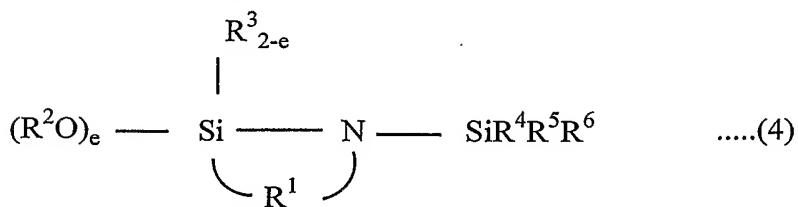
17. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させるに際し、(a)カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩、および有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩の群から選ばれた少なくとも1種のカリウム塩を有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の1g原子あたり0.01～0.5モル、ならびに(b)アルコール、チオアルコール、有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機亜リン酸、第1級アミン、および第2級アミンの群から選ばれた少なくとも1

種を(a)カリウム塩の1モルあたり0.1~5モルで、かつ有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の1g原子あたり0.1モル以下の量用い、そのようにして得られた重合活性末端と下記式(3)



5 ここで、 $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  の定義は上記式 (1) に同じで  
あり、 $R^4$ ,  $R^5$  および  $R^6$  は、各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの 2 つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にになって環を形成してもよく、 $g$  は 1 ~ 2 の整数でありそして、 $f$  は 1 ~  
10 10 の整数である、

または下記式 (4)

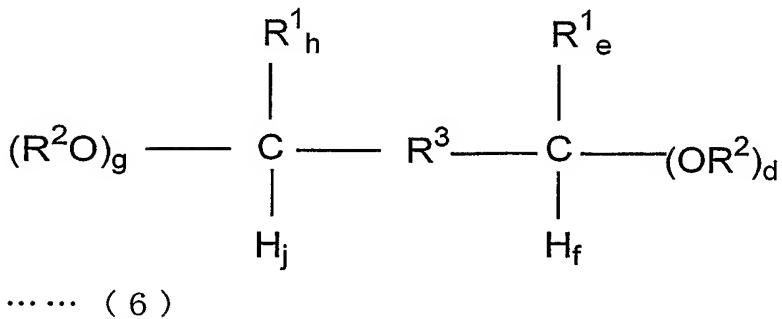


ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の定義は上記式（1）と同じであり、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ の定義は上記式（3）と同じであり、そして $e$ は1～2の整数である、

15 で表される少なくとも1つのアミノ基含有アルコキシラン化合物を反応させ、かかる後加水分解する請求の範囲第7項記載の共役ジオレフィン共重合ゴムを製造する方法。

18. 炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、  
 5 その重合活性末端とアルコキシラン系化合物を反応させて、  
 (共) 重合体鎖に結合したアルコキシリル基を有する共役ジオレフィン (共) 重合ゴムを製造する方法において、  
 下記式 (5)  

$$R^1_n C H_m (OR^2)_k \dots\dots (5)$$
- 10 (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一または異なり、かつ $R^1$ 、 $R^2$ がそれぞれ複数あるときは同一または異なり、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基であり、nは0～2の整数であり、mは0～2の整数であり、そしてkは2～4の整数である、ただし $n+m+k$ は4である)、  
 15 または下記式 (6)



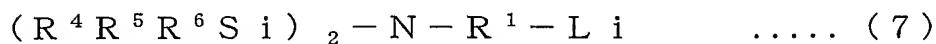
(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ の定義は上記式(1)と同じであり、 $R^3$ は炭素数1～12のアルキレン基であり、hは0～1の整数であり、jは0～1の整数であり、そしてgは2～3の整数である、ただし $h+j+g$ は3であり、fは0～1の整数であり、eは0～1の整数であり、そしてdは2～3の整数である、た

だし  $f + e + d$  は 3 である。】

で表される同一炭素原子に 2 個以上のアルコキシリル基を有する化合物を添加し処理する請求の範囲第 1 4 または 1 5 項記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムの製造方法。

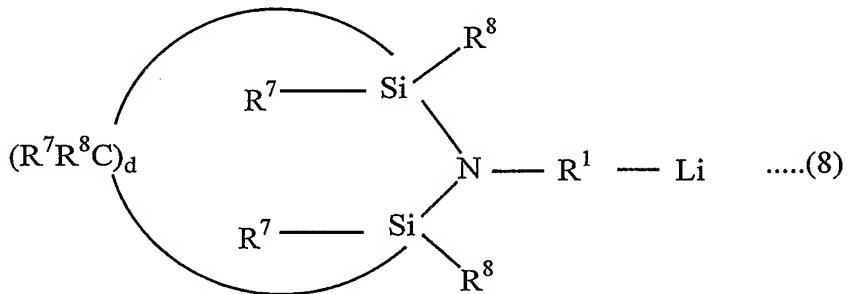
5 19. 上記アルコキシラン系化合物が、アミノ基含有アルコキシラン化合物である請求項 1 8 項に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムの製造方法。

20. 炭化水素溶媒中で、下記式（7）



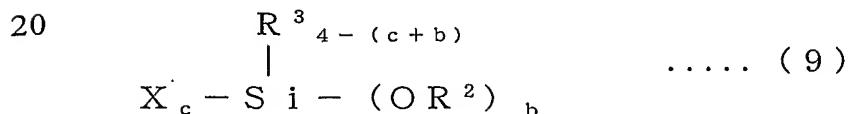
10 ここで、 $R^1$  の定義は上記式（1）と同じであり、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  の定義は上記式（3）と同じである、

または下記式（8）



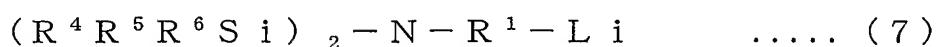
ここで、 $R^1$  の定義は上記式（1）と同じであり、 $R^7$  および  $R^8$  は、各々独立に水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基であり、そして  $d$  は 1 ~ 7 の整数である、  
で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と

下記式（9）

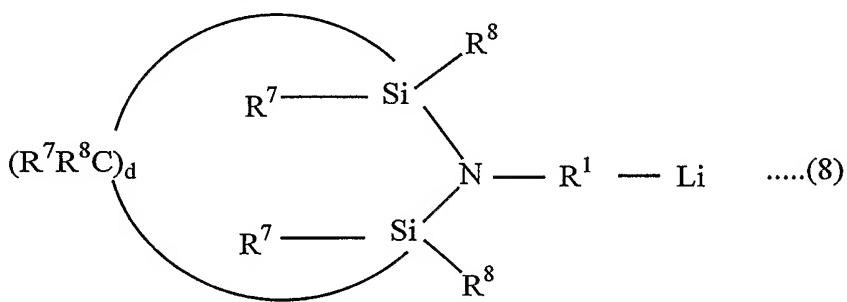


ここで、 $R^2$  および  $R^3$  の定義は上記式（1）に同じであり、  
 X はハロゲン原子であり c は 0 ~ 2 の整数であり、そして b は  
 1 ~ 4 の整数である、ただし c + b は 2 ~ 4 の整数である、  
 で表されるアルコキシラン化合物を反応させ、かかる後加水  
 5 分解する請求の範囲第 1 ~ 7 および 8 ~ 15 項のいずれかに記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを製造する方法。

21. 炭化水素溶媒中で、下記式（7）



ここで、 $R^1$  の定義は上記式（1）に同じであり、 $R^4$ 、 $R^5$   
 10 および  $R^6$  の定義は、上記式（3）に同じである、  
 または下記式（8）

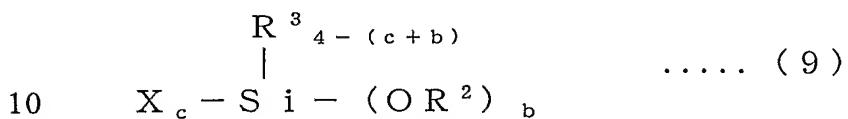


ここで、 $R^1$  の定義は上記式（1）に同じであり、 $R^7$  および  
 $R^8$  は、各々独立に水素または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基でありそして d は 1 ~ 7 の整数である、

15 で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させるに際し、(a)カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩、および有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩の群から選ばれた少なくとも 1 種の  
 20 カリウム塩を有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の 1 g 原子あたり 0.01 ~ 0.5 モル、ならびに(b)ア

ルコール、チオアルコール、有機カルボン酸、有機スルホン酸、有機亜リン酸、第1級アミン、および第2級アミンの群から選ばれた少なくとも1種を(a)カリウム塩の1モルあたり0.1～5モルで、かつ有機アルカリ金属および／または有機アルカリ土類金属の1g原子あたり0.1モル以下の量を用い、そのようにして得られた重合活性末端と

下記式(9)



ここで、 $R^2$ および $R^3$ の定義は上記式(1)に同じであり、 $X$ はハロゲン原子であり $c$ は0～2の整数であり、そして $b$ は1～4の整数である、ただし $c+b$ は2～4の整数である、で表されるアルコキシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解する請求の範囲第7項記載の共役ジオレフィン共重合ゴムを製造する方法。

22. 請求の範囲第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸展油10～100重量部を含有してなる油展(共)重合ゴム。

23. 伸展油の粘度比重恒数(V.G.C)が0.790～1.100である請求の範囲第22項記載の油展(共)重合ゴム。

24. 請求の範囲第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが全ゴム成分の30重量%以上を占める全ゴム成分100重量部に対し、フィラー20～120重量部を含有してなるゴム組成物。

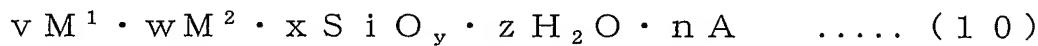
25. 上記フィラーの少なくとも1重量部がシリカであり、さらにシリカに対してシランカップリング剤を0.5～20重量%

含有する請求の範囲第24項に記載のゴム組成物。

26. (I) 請求の範囲第1～15項のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム、および(II)無機化合物を含有するゴム・無機化合物複合体。

5 27. (I) 成分100重量部に対し、(II)無機化合物1～1, 000重量部を配合した請求の範囲第26項記載のゴム・無機化合物複合体。

28. (II) 無機化合物が、シリカ、カーボンブラックおよび下記式(10)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第26または27項記載のゴム・無機化合物複合体。



(式中、 $M^1$ はNa, Kを示し、 $M^2$ はMg, Fe, Al, Ti, MnおよびCaから選ばれる少なくとも一つの、金属、金属酸化物または金属水酸化物であり、AはF, Clを示し、v, w, x, y, z、およびnはそれぞれ0～1の数、1～5の数、0～10の数、2～5の数、0～10、および0～2の数である。)

29. 請求の範囲第24および/または25項に記載のゴム組成物をトレッド部材またはサイドウォール部材に用いたタイヤ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09831

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08C19/25, C08L15/00, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08C19/25, C08L15/00, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-131229 A (Bridgestone Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1, 4-6 24-29
Y A	US 5652310 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims & JP 10-7702 A Claims	24-29 1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 20 December, 2002 (20.12.02)	Date of mailing of the international search report 14 January, 2003 (14.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08C19/25, C08L15/00, B60C1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C08C19/25, C08L15/00, B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-131229 A (株式会社ブリヂストン) 2001.05.15, 特許請求の範囲、【0017】	1、4-6
Y	(ファミリーなし)	24-29
Y	U S 5652310 A (The Goodyear Tire & Rubber Company) 1997.07.29, 特許請求の範囲	24-29
A	& J P 10-7702 A, 特許請求の範囲	1-23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.02

国際調査報告の発送日

1401.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐藤 邦彦

(印)

4J

821.5

電話番号 03-3581-1101 内線 6844